



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO Nº 107

**INDICADORES DE ESTABILIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA EM
TERRAS PRETAS NOS SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS JABUTI E
JACAREQUARA (PARÁ)**

Tese apresentada por:

LUCIANA FREITAS DE SENA

Orientadora: Prof.^a Vanda Porpino Lemos (UFPA)

Coorientadora: Prof.^a Dirse Clara Kern (MPEG)

BELÉM-PA

2015

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
(Biblioteca do Instituto de Geociências/UFPA)

Sena, Luciana Freitas de, 1981-
Indicadores de estabilidade da matéria orgânica em terras
pretas nos sítios arqueológicos Jabuti e Jacarequara (Pará) /
Luciana Freitas de Sena. – 2015.

xvi, 71 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientadora: Vanda Porpino Lemos

Coorientadora: Dirse Clara Kern

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em
Geologia e Geoquímica, Belém, 2015.

1. Terra Preta – Pará. 2. Solução de Solo. 3. Água - Teor
de compostos orgânicos. I. Título.

CDD 22. ed. 631.417098115



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

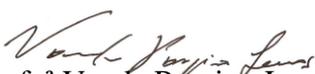
**INDICADORES DE ESTABILIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA EM TERRAS
PRETAS NOS SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS JABUTI E JACAREQUARA (PARÁ)**

TESE APRESENTADA POR
LUCIANA FREITAS DE SENA

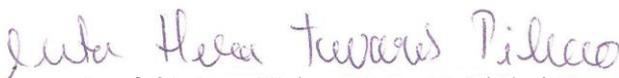
**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

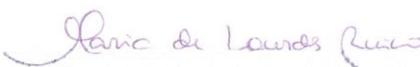
Data de Aprovação: 02 / 09 / 2015

Banca Examinadora:


Prof. ^a Vanda Porpino Lemos
(Orientadora-UFPA)


Prof. Marcondes Lima da Costa
(Membro-UFPA)


Prof. ^a Marta Helena Tavares Pinheiro
(Membro-UFPA)


Prof. ^a Maria de Lourdes Ruivo
(Membro-MPEG)


Prof. José Roberto Zamian
(Membro-UFPA)

*“Porque dEle e por Ele, e para Ele, são todas as coisas”
Rm 11:36.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre comigo, sustentando e capacitando nas oportunidades de crescimento em todas as áreas da vida;

A minha família (*Jorge, Luzia, Victor, Renato, Luana, Matheus e João*) pelo amor incondicional e apoio nos momentos de dificuldade;

As doutoras Vanda Porpino e Dirse Kern pela orientação e oportunidade oferecida;

Ao amigo José Francisco Berrêdo, palavra alguma expressaria a grande admiração e gratidão que tenho pelo senhor, sem o seu apoio este trabalho não seria possível;

A Secretaria de Educação do Estado do Pará pela licença concedida;

Ao Instituto de Geociências pelo apoio financeiro nas viagens de campo;

A equipe de campo Rogério Estevam, Jorge Piccinin e Lucivaldo, pelo auxílio nas campanhas e tornar nossas coletas em agradáveis momentos de descontração;

A Maridalva Ribeiro, amiga, nos momentos de angústia nasce um irmão, sou grata a você pelo apoio na execução deste trabalho e amizade;

Ao professor Afonso Mendes pela amizade e companheirismo;

A aluna Rayanne e ao professor Roberto do Centro de Farmácia da UFPA pela aquisição dos espectros de IV;

A Keila Teixeira pela amizade e auxílio com os mapas;

Ao aluno Júnior do departamento de química pela liofilização das amostras;

Aos amigos conquistados durante esta trajetória Fabrícia Moura, Socorro Progene, Laís, Mônia Carvalho, Milena Carvalho, Cláudia, Camila, Maués e Tiago;

Aos amigos que são meus irmãos Ildes Marques (Nêga), Camila Dias, Deisy Saldanha, Tatiana Mota, Silvia Regina, Rute e Washington, sou privilegiada por tê-los em minha vida.

A todos que de alguma forma colaboraram, muito obrigada!

RESUMO

As condições ambientais da região amazônica favorecem o intemperismo e a decomposição do material orgânico do solo, tornando-o empobrecido em nutrientes e dificultando o uso agrícola. Porém, na mesma região, áreas que foram modificadas pela ação antrópica pretérita, conhecidas como Terra Preta Arqueológica (TPA), apresentam propriedades diferenciadas, dentre as quais, destaca-se a elevada estabilidade da matéria orgânica do solo (MOS) que em algumas pesquisas é atribuída às interações entre a MOS e demais constituintes do solo, tais como carbono pirogênico e minerais do solo. Neste estudo foram selecionados dois sítios arqueológicos no Estado do Pará, o Jabuti, tipo cemitério habitação, localizado no município de Bragança, e o Jacarequara, tipo sambaqui, situado no município de Barcarena, a fim de avaliar a estabilidade da matéria orgânica em TPA, a partir de soluções extraídas dos solos (profundidades de 30 e 80 cm) e dos próprios solos (coletados durante a implantação dos extratores no mês de dezembro de 2013) em áreas de TPA e adjacências. A caracterização das soluções dos solos foi realizada no período compreendido entre os meses de março e junho de 2013, com base nas propriedades macroscópicas e nos indicadores químicos: concentrações de carbono dissolvido (orgânico, inorgânico e total), determinados pelo método de combustão; pH, Eh e condutividade. As avaliações da estabilidade de MOS nas fases sólidas da TPA e áreas adjacentes (ADJ) foram feitas com base na verificação textural dos solos, indicadores químicos (pH, concentrações de carbono orgânico e dos nutrientes Ca, K, P, Na, e Mg) e biológico, representado pela biomassa microbiana, determinada pelo método de irradiação/extração e expressa em termos de carbono (C_{bm}) e nitrogênio (N_{bm}). Os resultados obtidos das soluções de solos indicaram que nos dois sítios os valores de pH são mais elevados em profundidade (80 cm), sendo que, no sítio Jacarequara foram determinados valores de até 7,2 para esse parâmetro, enquanto que, no sítio Jabuti os resultados de pH não ultrapassam o valor 6. Os valores máximos de Eh (mV), condutividade (μs) e carbono orgânico dissolvido (mg L^{-1}) no sítio Jacarequara, a 30 cm de profundidade foram respectivamente +201 mV, 427 μs e 13 mg L^{-1} e, na área adjacente a este sítio, na mesma profundidade os maiores valores foram +128 mV, 72 μs e 23 mg L^{-1} para os mesmos parâmetros. No sítio Jabuti e sua ADJ, a 30 cm de profundidade, os valores máximos respectivos das áreas foram Eh igual a +108 mV e +96 mV; condutividade 138,87 μs e 59,85 μs e carbono orgânico dissolvido 12 mg L^{-1} e 21,08 mg L^{-1} . Comparando-se as áreas de TPA e suas respectivas ADJ, os dados de Eh e carbono orgânico dissolvido remetem a componentes mais estáveis nas soluções de solo das áreas de TPA,

devido aos valores mais oxidantes e as menores concentrações de carbono orgânico dissolvido, os resultados de condutividade, que é um indicador da concentração de íons, são mais elevados nas TPA reportando a maior disponibilidade de nutrientes. Em ambos os sítios, os solos apresentaram textura arenosa, tanto nas áreas de TPA quanto nas ADJ, sendo esta última mais arenosa. Nos solos do sítio Jacarequara e sua ADJ, no intervalo de 20 a 30 cm de profundidade, foram obtidos os seguintes valores, respectivamente: 119,82 g kg⁻¹ e 20,34 g kg⁻¹ para MOS; pH_{H2O} igual a 6,8 e 4,9; 183 mg/dm³ e 5 mg/dm³ de P (disponível); 39 mg/dm³ e 29 mg/dm³ de K (trocável); 14,8 cmol_c/dm³ e 0,7 cmol_c/dm³ de Ca (trocável); 0,1 cmol_c/dm³ e 1,7 cmol_c/dm³ de Al (trocável), 181,26 µg g⁻¹ e 88,74 µg g⁻¹ de Cbm e 3,27 mg kg⁻¹ e 1,91 mg kg⁻¹ de Nbm. No solo do sítio Jabuti, os valores determinados foram: 83,66 g kg⁻¹ de MOS, pH_{H2O} igual a 4,4; 55 mg/dm³ de P (disponível); 59 mg/dm³ de K (trocável); 0,3 cmol_c/dm³ de Ca (trocável); 4 cmol_c/dm³ de Al (trocável); 92,56 µg g⁻¹ de Cbm e 1,41 mg kg⁻¹ de Nbm; na área adjacente a este sítio, os valores foram: 13,13 g kg⁻¹ de MOS, pH_{H2O} igual a 4,6; 4 mg/dm³ de P (disponível); 29 mg/dm³ de K (trocável); 0,3 cmol_c/dm³ de Ca (trocável); 1 cmol_c/dm³ de Al (trocável), 27,54 µg g⁻¹ de Cbm e 0,96 mg kg⁻¹ de Nbm. Assim como em outros sítios arqueológicos com TPA, o Jacarequara e o Jabuti apresentaram valores significativamente mais elevados de nutrientes quando comparados às áreas circunvizinhas, com exceção do elemento Ca no Jabuti. Nos sítios, partículas carbonáceas foram investigadas, não apresentando resultados intrínsecos a carbono pirogênico. Nas áreas de TPA, os resultados obtidos a partir das análises dos solos, indicaram relação positiva entre biomassa microbiana, matéria orgânica e nutrientes, o que pode ser associado a melhor qualidade do solo nessas áreas quando comparadas as suas ADJ, condizendo com os dados evidenciados nas soluções de solo. Comparando-se os dois sítios, os resultados indicam que a MOS do sítio Jacarequara apresenta constituintes mais estáveis.

Palavras chave: Terra Preta. Solução de Solo. Matéria Orgânica Dissolvida. Estabilidade da Matéria Orgânica.

ABSTRACT

Environmental conditions in the Amazon region favor the weathering and decomposition of soil organic matter, making it depleted in nutrients and difficult agricultural use. But in the same region, areas that have been modified by human action preterit, known as Terra Preta Archaeological (TPA), have different properties, among which stands out the high stability of soil organic matter (SOM) that in some research it is attributed to interactions between the MOS and other soil constituents such as pyrogenic carbon and minerals from the soil. In this study were selected two archaeological sites in the state of Pará, the Jabuti, the cemetery housing type, located in the city of Bragança, and the Jacarequara, the sambaqui type, located in Barcarena, in order to assess the stability of organic matter TPA from soil extracted solutions (depths 30 and 80 cm) and own soil (collected during the implementation of extractors in December 2013) in areas of TPA and vicinity. The characterization of soil solutions was conducted in the period between March and June 2013, based on the macroscopic properties and the chemical indicators: dissolved carbon concentrations (organic, inorganic and total), determined by the combustion method; pH, Eh and conductivity. The SOM stability assessments in the solid phases of the TPA and surrounding areas (ADJ) were based on textural verification of soil chemical indicators (pH, organic carbon concentrations and Ca, K, P, Na, and Mg) and biological represented by the microbial biomass, determined by the method of irradiation / extraction and expressed in terms of carbon (C_{bm}) and nitrogen (N_{bm}). The results of the soil solutions showed that two sites in the pH values are higher in depth (80 cm), and at the site Jacarequara values were determined for this parameter up to 7.2, while the site Jabuti pH results do not exceed the value 6. The maximum values of Eh (mV), conductivity (μs) and dissolved organic carbon (mg L^{-1}) in place Jacarequara, 30 cm deep were respectively +201 mV, 427 μs e 13 mg L^{-1} and in the area adjacent to this site, at the same depth the highest values were +128 mV, 72 μs e 23 mg L^{-1} for the same parameters. At the Jabuti site and its ADJ, in 30 cm deep, the respective maximum values of the same areas were Eh +108 mV and +96 mV; conductivity 138.87 μs and 59.85 μs , dissolved organic carbon 12 mg L^{-1} and 21.08 mg L^{-1} . Comparing the areas of TPA and their ADJ, the data Eh and dissolved organic carbon refer to more stable components in soil areas of solutions of TPA, owing to the more oxidizing values and smaller dissolved organic carbon concentrations, the results conductivity, which is an indicator of the concentration of ions is higher in the TPA reporting the increased availability of nutrients. In both sites, soils presented sandy texture, both in the areas of TPA as

the ADJ, the latter being more sandy. In the soil Jacarequara site and its ADJ in the range of 20 to 30 cm deep, the following values were obtained respectively: 119.82 g kg⁻¹ and 20.34 g kg⁻¹ for SOM; pH_{H2O} equal to 6.8 and 4.9; 183 mg/dm³ and 5 mg/dm³ P (available); 39 mg/dm³ and 29 mg/dm³ K (exchangeable); 14.8 cmol_c/dm³ and 0.7 cmol_c/dm³ Ca (exchangeable); 0.1 cmol_c/dm³ and 1.7 cmol_c/dm³ Al (exchangeable), 181.26 µg g⁻¹ and 88.74 µg g⁻¹ of Cbm and 3.27 mg kg⁻¹ and 1.91 mg kg⁻¹ Nbm. In the soil of Jabuti site, the determined values were: 83.66 g kg⁻¹ of MOS, pH_{H2O} equal to 4.4; 55 mg/dm³ P (available); 59 mg/dm³ K (exchangeable); 0.3 cmol_c/dm³ Ca (exchangeable); 4 cmol_c/dm³ of Al (exchangeable); 92.56 mg kg⁻¹ of Cbm and 1.41 mg kg⁻¹ Nbm; in the area adjacent to this site, the values were: 13.13 g kg⁻¹ of MOS, pH_{H2O} equal to 4.6; 4 mg/dm³ P (available); 29 mg dm³ K (exchangeable); 0.3 cmol_c/dm³ Ca (exchangeable); 1 cmol_c/dm³ Al (exchangeable), 27.54 mg kg⁻¹ of Cbm and 0.96 mg kg⁻¹ Nbm. As well as other archaeological sites with TPA, Jacarequara and the Jabuti had significantly higher levels of nutrients compared to surrounding areas, with the exception of Ca element in Jabuti. In the sites, carbonaceous particles were investigated, showing no intrinsic results pyrogenic carbon. In areas of TPA, the results obtained from the soil analysis indicated positive correlation between the microbial biomass, organic matter and nutrients, which can be associated with better quality of the soil in these areas compared their ADJ, consistently with the data highlighted in the soil solutions. Comparing the two sites, the results indicate that the SOM in Jacarequara site shows more stable constituents.

Keywords: Dark Earth. Solo solution. Dissolved Organic Matter. Stability of Organic Matter.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Mapa de localização geográfica das áreas de estudo.....	6
Figura 2 – Área de TPA no sítio arqueológico Jabuti, a) horizonte A entre 20 e 40 cm de profundidade, b) horizonte B entre 80 e 100 cm de profundidade.....	6
Figura 3 – Área adjacente ao sítio arqueológico Jabuti, a) horizonte A entre 20 e 40 cm de profundidade, b) horizonte B entre 80 e 100 cm de profundidade.....	7
Figura 4 – Área de TPA no sítio arqueológico Jacarequara, a) horizonte A entre 20 e 40 cm de profundidade, b) horizonte B entre 80 e 100 cm de profundidade.....	7
Figura 5 – Área adjacente ao sítio arqueológico Jacarequara, a) horizonte A entre 20 e 40 cm de profundidade, b) horizonte B entre 80 e 100 cm de profundidade.....	7
Figura 6 – Material conchífero (a) e fragmentos cerâmicos (b) presentes no sítio arqueológico a 20 cm de profundidade (Sambaqui - Jacarequara).....	8
Figura 7 – Material conchífero presente no sítio arqueológico a 60 cm de profundidade (Sambaqui - Jacarequara).....	8
Figura 8 - Esquema de implantação dos extratores nas profundidades de 30 e 80 cm.....	23
Figura 9 – Coleta da solução de solo com a utilização da seringa (a), aplicação de pressão negativa nos extratores (b), extratores (c e d).....	24
Figura 10 - Diagrama de fracionamento do carbono orgânico dissolvido (adaptada de Frimmel, 1992).....	29
Figura 11 – Fracionamento da matéria orgânica dissolvida.....	30
Figura 12.- Frações granulométricas no perfil de terra preta arqueológica (TPA) do sítio Jabuti e solo da área adjacente (ADJ).....	31
Figura 13 - Frações granulométricas no perfil de terra preta arqueológica (TPA) e do sítio Jacarequara e solo da área adjacente (ADJ).....	32
Figura 14 – DRX solo do sítio arqueológico Jabuti (20-30 cm de profundidade).....	33
Figura 15 – DRX solo do sítio arqueológico Jabuti (80-100 cm de profundidade).....	33
Figura 16 – DRX solo do sítio arqueológico Jacarequara (20-30 cm de profundidade).....	34
Figura 17 – DRX solo do sítio arqueológico Jacarequara (80-100 cm de profundidade).....	34

Figura 18 - Micrografias de materiais carbonáceos em amostras de solo da área TPA com estrutura típica de plantas, a) e b) sítio arqueológico Jabuti; c) e d) sítio arqueológico Jacarequara.....	35
Figura 19 – Concentração de carbono e nitrogênio da biomassa microbiana nos solos de TPA e ADJ do sítio Jabuti.....	39
Figura 20 – Concentração de carbono e nitrogênio da biomassa microbiana nos solos de TPA e ADJ do sítio Jacarequara.....	40
Figura 21 – Soluções de solo de TPA e ADJ do sítio arqueológico Jabuti.....	41
Figura 22 – Soluções de solo de TPA do sítio arqueológico Jacarequara.....	41
Figura 23 – Soluções de solo da área ADJ dos sítio arqueológico Jabuti em duas profundidades.....	42
Figura 24 – Variação dos valores de pH e Eh das soluções de solo em áreas de TPA e ADJ do sítio arqueológico Jabuti.....	44
Figura 25 - Distribuição temporal e espacial da condutividade x pH em soluções de TPA do sítio Jabuti e solo ADJ.....	45
Figura 26 – Variação dos valores de pH das soluções de solo em áreas de TPA e ADJ do sítio arqueológico Jacarequara.....	46
Figura 27 - Variação dos valores de Eh das soluções de solo em áreas de TPA e ADJ do sítio arqueológico Jacarequara.....	47
Figura 28 - Variação dos valores de condutividade das soluções de solo em áreas de TPA e ADJ do sítio arqueológico Jacarequara.....	47
Figura 29 – Valores médios das concentrações de CT, COD e CID (mg/L) nas soluções de solo TPA e ADJ do sítio arqueológico Jabuti.....	49
Figura 30 – Valores médios das concentrações de CT, COD e CID (mg/L) nas soluções de solo TPA e ADJ do sítio arqueológico Jacarequara.....	50
Figura 31 – Espectros de FTIR das soluções dos extratos dos solos do sítio arqueológico Jabuti.....	51
Figura 32 – Espectros de FTIR das soluções dos extratos dos solos do sítio arqueológico Jacarequara.....	52
Figura 33 – Dados de RMN ¹ H de extrato proveniente de TPA.....	52
Figura 34 - Espectro FTIR de extrato aquoso de TPA do sítio arqueológico Jabuti liofilizado.....	53

Figura 35 – Imagem de MEV de extrato liofilizado de TPA proveniente do sítio arqueológico Jabuti.....54

Figura 36 – Imagens de MEV de aglomerados provenientes de extratos liofilizados de área de TPA.....55

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Local de implantação dos extratores.....	23
Tabela 02 – Análise de fertilidade do solo, área de TPA no sítio Jabuti (TPA-JAB) e área adjacente (ADJ-JAB).....	37
Tabela 03 – Análise de fertilidade do solo, área de TPA no sítio Jacarequara (TPA-JAC) e área adjacente (ADJ-JAC).....	38

SUMÁRIO

EPIGRAFE.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 APRESENTAÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.2.2 Objetivo Geral.....	3
1.2.3 Objetivos Específicos.....	3
1.3 ÁREAS DE ESTUDO.....	3
1.3.1 Sítio Arqueológico Jabuti.....	3
1.3.2 Sítio Arqueológico Jacarequara.....	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA (TPA).....	8
2.2 SAMBAQUI.....	11
2.3 MATÉRIA ORGÂNICA.....	13
2.3.1 Matéria orgânica do solo (MOS) e matéria orgânica em solos de TPA (MOS-TPA).....	13
2.3.2 Fatores que influenciam na estabilidade da MOS.....	15
2.4 SOLUÇÃO DE SOLO E SEUS CONSTITUINTES.....	18
2.4.1 Solução do solo e parâmetros físico – químicos.....	19
2.4.2 Matéria orgânica dissolvida (MOD) na solução de solo.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 METODOLOGIA DE CAMPO.....	22
3.2 ANÁLISES DE LABORATÓRIO.....	24
3.2.1 Aspectos texturais e propriedades químicas do solo.....	24
3.2.2 Identificação mineralógica.....	25
3.2.3 Quantificação da biomassa microbiana.....	25
3.2.4 Análise das partículas carbonáceas.....	26

3.2.5	Parâmetros físico-químicos da solução de solo	27
3.2.6	Quantificação de carbono total (CT), carbono inorgânico (CID) e carbono orgânico (COD) na solução do solo	27
3.2.7	Extração de carbono orgânico solúvel em água	27
3.2.8	Identificação dos compostos orgânicos dissolvidos	28
3.2.9	Fracionamento da matéria orgânica dissolvida na solução do solo	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS	30
4.1.1	Aspectos texturais	30
4.1.2	Identificação mineralógica	32
4.1.3	Características micromorfológicas dos materiais carbonáceos	35
4.1.4	Propriedades químicas dos solos	35
4.1.5	Biomassa microbiana nos solos (BMS)	38
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE SOLO	41
4.2.1	Propriedades macroscópicas das soluções dos solos	41
4.2.2	Parâmetros físico-químicos das soluções de solo	42
4.2.3	Carbono total (CT), carbono inorgânico dissolvido (CID) e carbono orgânico dissolvido (COD) na solução de solo	48
4.2.4	Caracterização dos compostos orgânicos dissolvidos	51
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Devido à relação que há entre matéria orgânica e as propriedades inerentes à fertilidade dos solos, trabalhos são desenvolvidos sobre as características que concernem às fontes de carbono orgânico, composição química e mecanismo de retenção da matéria orgânica nos solos (McDowell 2003). Informações relevantes sobre estas questões podem ser obtidas, em estudos que demonstram as influências de vários fatores sobre a preservação da matéria orgânica dos solos, tais como, propriedades físico-químicas, assembleia mineral, propriedades microbiológicas dos solos e a presença de materiais orgânicos de combustão incompleta (Torn *et al.* 1997, Baldock & Skjemstad 2000, Kahle *et al.* 2004, Rasmussen *et al.* 2006, Zinn *et al.* 2007, Basile-Doelsch *et al.* 2007, Kögel-Knabner *et al.* 2008, Heckman *et al.* 2009).

Os solos antrópicos conhecidos como Terra Preta Arqueológica (TPA), Terra Preta de Índio (TPI), entre outras denominações, podem ser utilizados como referência no estudo sobre o controle de nutrientes e verificação da estabilidade da matéria orgânica do solo (MOS), devido às propriedades que estes solos apresentam em relação à fertilidade e propriedade conservativa da matéria orgânica (Glaser 2007). A MOS em TPA apresenta fração lábil, que contribui com a elevada quantidade de nutrientes disponíveis para as plantas (Glaser 1999) e, a fração mais recalcitrante, pode ser resultante da estabilização física, organo-mineral e resistência à degradação microbiana (Glaser *et al.* 2003).

A estabilidade da MOS depende das variedades dos seus constituintes aromáticos (Glaser *et al.* 1998, Glaser & Birk 2012), da formação de microagregados orgânicos ou microporos, que desempenham papel importante na proteção de MOS das atividades microbianas (Brodowski *et al.* 2006, Liang *et al.* 2008) e dos tipos de interações que podem envolver fatores, como MOS, matéria orgânica dissolvida (MOD), minerais comuns dos solos, presença de partículas de carbono pirogênico, ação de microrganismos (Sollins *et al.* 1996, Baldock & Skjemstad 2000; Eusterhues *et al.* 2003) e outras propriedades dos solos, como pH e Eh (Kalbitz *et al.* 2000, Rezanezhad *et al.* 2014).

A matéria orgânica dissolvida (MOD) é uma complexa mistura de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos que pode conter grupos funcionais carboxílicos, hidroxílicos, amidas, cetonas e vários outros grupamentos funcionais em menor quantidade (Leenheer & Croué 2003); representa a fração mais disponível da matéria orgânica dos solos (Guggenberg &

Kaiser 2003, Marschner & Kalbitz 2003) e pode ser extraída com a utilização de extratores de tensão, conhecidos como lisímetros. Quando não é possível usar este instrumento, então a extração pode ser feita pelo método de percolação (Zsolnay 2003). Neste caso é usado o termo matéria orgânica extraída em água ou simplesmente soluções dos solos (Blanco 2006).

A influência dos microrganismos nos processos de interações dos constituintes naturais (minerais e matéria orgânica) e antrópicos, como partículas de carbono pirogênico (Liang *et al.* 2008), da fase sólida dos solos, é determinada pela biomassa microbiana, considerada como o componente da matéria orgânica do solo responsável por regular as transformações e acúmulo de nutrientes e refletir as mudanças no estoque do carbono (Gregorich *et al.* 2000). Os microrganismos mediam vários processos que afetam o ecossistema e estão associados à ciclagem de nutrientes, fertilidade do solo, (Balota *et al.* 1998, Lutzow *et al.* 2007, Barreto *et al.* 2008) e na dinâmica da matéria orgânica dos solos (Moreira & Malavolta 2004).

Os estudos sobre a avaliação da estabilidade de MOS a partir das propriedades referidas acima são relevantes porque fornecem dados importantes sobre a qualidade (Moreira & Malavolta 2004, Araújo & Monteiro 2007) e manejo de solos (Xavier *et al.* 2006, Souza *et al.* 2007, Silva Jr. *et al.* 2010). Os solos conhecidos como terra preta arqueológica (TPA) podem ser usados como modelos nesses estudos, devido às suas características peculiares, indicadas principalmente pela alta estabilidade da matéria orgânica (Glaser *et al.* 1998, Glaser *et al.* 2003).

Este estudo avalia a estabilidade da matéria orgânica nas fases sólidas e em soluções de solos em sítios com terras pretas arqueológicas (TPA) de tipos distintos, como o sítio Jabuti, tipo cemitério habitação, e Jacarequara, tipo sambaqui. Esta avaliação foi feita em relação aos indicadores físico, representado pelos aspectos texturais dos solos, químicos, indicados pelo pH e concentração de nutrientes, e biológico com base nas variações das biomassas microbianas dos solos (BMS), expressas em termos de carbono (C_{bm}) e nitrogênio (N_{bm}). As informações obtidas a partir da fase líquida das áreas de TPA e, suas respectivas ADJ proveram indicações sobre as diferentes propriedades das soluções de solo entre essas áreas, destacando-se na TPA, a elevada concentração de íons disponíveis e, a presença de componentes orgânicos dissolvidos resistentes à degradação, refletindo nas características estruturais estáveis da fase sólida, sugerindo que, assim como os solos, a fase líquida da TPA apresenta características distintas aos demais solos da região amazônica, contendo constituintes que contribuem com a qualidade dos antrossolos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.2 Objetivo Geral

Investigar as possíveis relações entre qualidade da MOS e propriedades da fase líquida, atributos físicos, químicos e microbiológico do solo, a partir da coleta de solução de solo e matriz sólida, caracterização desses materiais, provenientes dos sítios arqueológicos Jabuti e Jacarequara, utilizando como referência suas respectivas áreas adjacentes.

1.2.3 Objetivos Específicos

- Avaliar as variações texturais, concentrações de carbono orgânico e de outros nutrientes, de acordo com as profundidades dos solos em áreas TPA e ADJ, visando obter relações com as concentrações de C e N da massa microbiana e verificar a influência de microrganismos na estabilidade da MOS em TPA;
- Caracterizar as soluções dos solos com base na determinação de aspectos macroscópicos e propriedades químicas, como pH, Eh, condutividade e concentrações de carbono orgânico dissolvido, a fim de avaliar as distribuições temporais e espaciais dessas propriedades e indicar suas contribuições para o aumento da estabilidade da MOS em TPA.
- Avaliar os tipos de grupos funcionais identificados nos extratos aquosos das TPA, obtidos a partir de experimentos de extração, em relação aos das soluções dos solos extraídas *in situ* e ter uma estimativa sobre os componentes orgânicos disponíveis nos solos de TPA.

1.3 ÁREAS DE ESTUDO

Foram selecionados para este estudo os sítios arqueológicos Jabuti, localizado no município de Bragança e Jacarequara, situado no município de Barcarena (Figura 01), ambos no Estado do Pará.

1.3.1 Sítio Arqueológico Jabuti

O sítio arqueológico Jabuti está localizado na região do salgado paraense, a margem esquerda do rio Caeté, município de Bragança, a 210 Km da capital Belém. A região, situada nas planícies da península Bragantina está sobreposta a rochas sedimentares da Formação

Pirabas e do Grupo Barreiras. Ao longo da costa, predominam sedimentos de idade quaternária, areias de praias, argilas de manguezais e várzeas, portanto, de zonas inundáveis (Rossetti *et al.* 1989). O clima na região Bragantina caracteriza-se como equatorial superúmido Aw, de Köppen, com temperatura máxima de 33 °C e mínima de 18 °C e, período de elevada pluviosidade (2.501 mm/ano) entre os meses de janeiro e junho (Pará 2013a).

A paisagem atual na área do sítio é composta por campos salinos, bosques de terra firme e praias, onde crescem capoeira e florestas secundárias com grande quantidade de palmeiras, principalmente das espécies inajá (*Maximiliana regia*) e babaçu (*Orbignya oleifera*). Da floresta original, ainda restam pequenos tratos isolados, que corresponde ao tipo geral das Florestas Tropicais Úmidas, subtipo Floresta Densa. Nas áreas de inundação, predominam os manguezais com suas espécies características, como siriúba (*Avicennia nitida*) e mangueiro (*Rhizophora mangle*) (Piccinin 2009).

No sítio Jabuti, fragmentos cerâmicos são encontrados em superfície e em profundidade, com manchas de terra preta de espessura entre 60 cm a 1m, apresentando solos do tipo Terra Preta Arqueológica (TPA) (Silveira *et al.* 2011). O solo no sítio é caracterizado como mal a muito mal drenado, associado a lençol freático elevado durante parte do ano, com gleização, sob formação de solos TPA (Piccinin 2009).

Na área de amostragem, o horizonte A (Figura 2a), estende-se até aproximadamente 50 cm de profundidade e, apresenta coloração bruno – acinzentado - muito escuro (10 YR 3/2, úmido) segundo a classificação de Munsell, contendo raízes e resíduos orgânicos. Os horizontes de transição AB e BA estendem-se entre 50 e 60 cm, com coloração bruno (10 YR 5/3, úmido) e bruno - amarelado (10 YR 5/4, úmido), respectivamente. A 80 cm de profundidade, onde seguramente não se observa transição entre os horizontes AB e BA, o horizonte B apresenta coloração bruno - amarelado (10 YR 5/4, úmido), não sendo observado material orgânico (Figura 2b).

Na área adjacente, os solos apresentam características intrínsecas de horizonte A (Figura 3a) moderado e fraco, pouco espesso e muito arenoso, com a presença de material orgânico até 30 cm de profundidade, semelhante às observações de Piccinin (2009), coloração bruno - acinzentado (10 YR 5/2, úmido) segundo a classificação de Munsell. Os horizontes de transição AB e BA estão compreendidos entre 30 e 60 cm, cor cinza – brunado - claro (10YR 6/2, úmido) e bruno-amarelado (10YR 5/4, úmido) respectivamente. O horizonte B, a 80 cm de profundidade, apresenta coloração amarelo brunado (10YR 6/8, úmido) sem a presença de material vegetal (Figura 3b).

1.3.2 Sítio Arqueológico Jacarequara

O sítio arqueológico Jacarequara, situa-se na ilha de Trambioca, sendo esta, uma das dezenas de ilhas que compõe o município de Barcarena, distando aproximadamente 22 Km da capital Belém (Conceição 1999). A geologia do município é pouco variável, constituída por sedimentos do Terciário (Formação Barreiras) e do Quaternário. Os primeiros estão presentes, na porção continental do município, enquanto trechos Quaternários estão nas margens dos rios, constituindo a porção insular, onde predominam sobre a sedimentação da Formação Barreiras. O Clima de Barcarena faz parte do clima quente equatorial úmido sendo, na classificação de Köppen, do tipo Am. A temperatura média anual é de 27° C. Precipitações abundantes, acima de 2.500 mm/ano, ocorrem principalmente nos seis primeiros meses e, menos intensamente, nos últimos seis meses do ano (Pará 2013b).

O sítio Jacarequara está situado ao lado da comunidade de mesmo nome, próximo às ruínas do engenho São Pedro. Sendo conceituado como sítio arqueológico indicativo de assentamento sambaqui, devido à quantidade considerável de carapaças de moluscos (gastropodes e bivalves) em sua composição. No sítio há ocorrência de material cerâmico com decorações em vermelho, escovado, entalhado, etc. O sambaqui Jacarequara, mede aproximadamente 100 m de comprimento por 30 m de largura e, segundo moradores da região, possui aproximadamente 2 m de profundidade (Silveira & Marques 2004).

No perfil do sítio, o horizonte A antrópico apresenta material cerâmico, carapaças de moluscos, juntamente com solo escuro característico de TPA de coloração preto (10 YR 2/1, úmido) (Figura 4a). O material cerâmico, as conchas e seus fragmentos são observados em quantidade variável misturados a TPA. Os horizontes de transição AB e BA estão compreendidos entre 60 e 70 cm de profundidade respectivamente, sendo possível encontrar conchas em bom estado de preservação até a profundidade de 60 cm e raros fragmentos cerâmicos (Figura 07). No horizonte B (Figura 4b), na profundidade referente a 80 cm, notam-se raros fragmentos conchíferos e nenhum fragmento cerâmico.

A área adjacente é remanescente de uma antiga horta familiar não mais utilizada, onde o horizonte A, estende-se até a profundidade de 30 cm e, os horizontes de transição AB e BA estão compreendidos entre 40 e 50 cm de profundidade (Figura 5a e 5b).

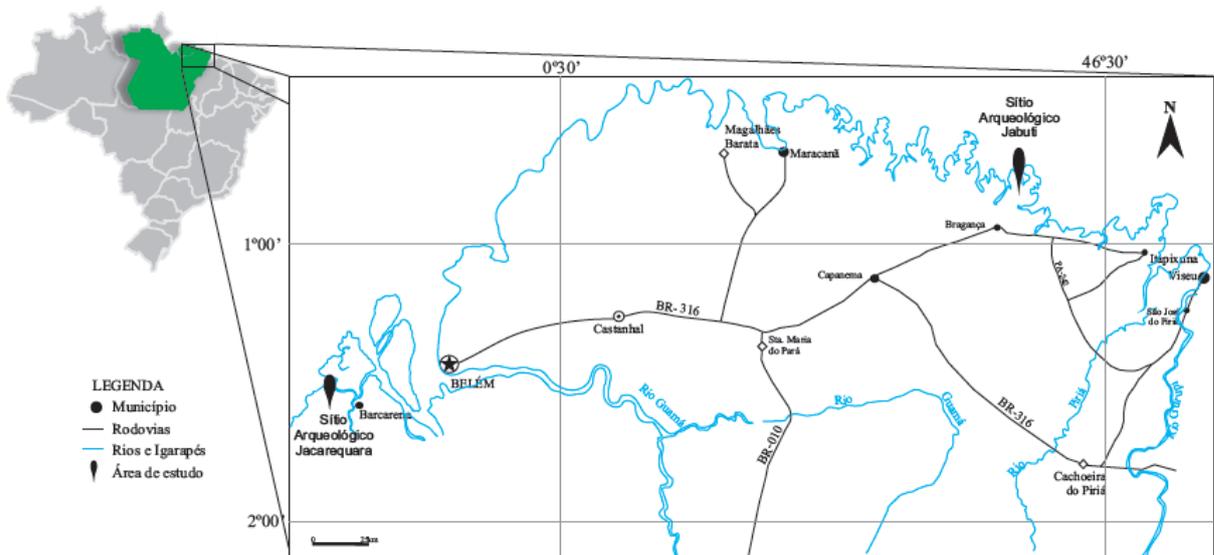


Figura 1 – Mapa de localização geográfica das áreas de estudo.

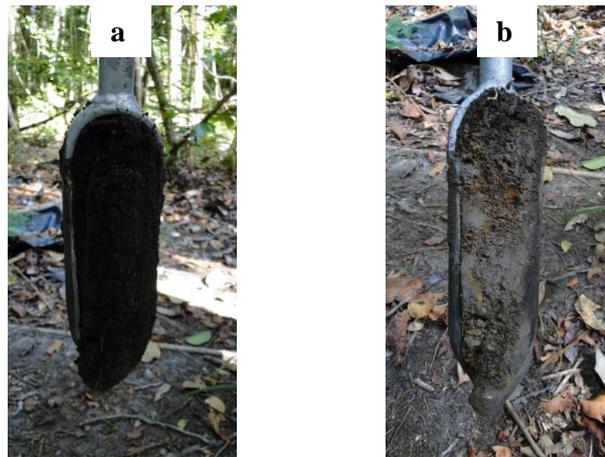


Figura 2 – Área de TPA no sítio arqueológico Jabuti, a) horizonte A entre 20 e 40 cm de profundidade, b) horizonte B entre 80 e 100 cm de profundidade.

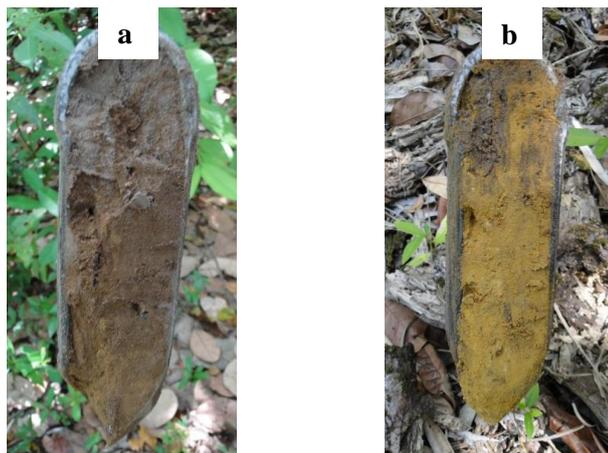


Figura 3 – Área adjacente ao sítio arqueológico Jabuti, a) horizonte A entre 20 e 40 cm de profundidade, b) horizonte B entre 80 e 100 cm de profundidade.

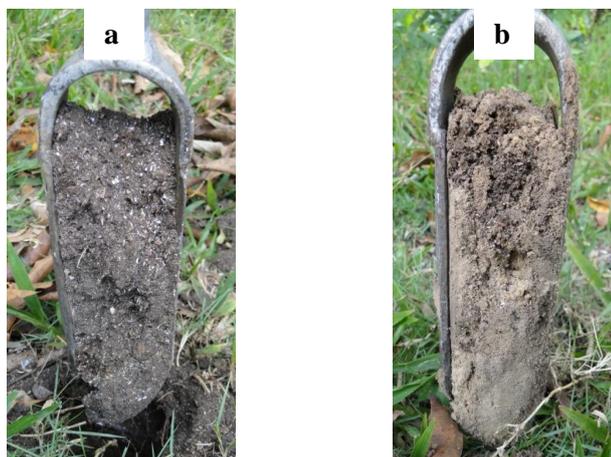


Figura 4 – Área de TPA no sítio arqueológico Jacarequara, a) horizonte A entre 20 e 40 cm de profundidade, b) horizonte B entre 80 e 100 cm de profundidade.

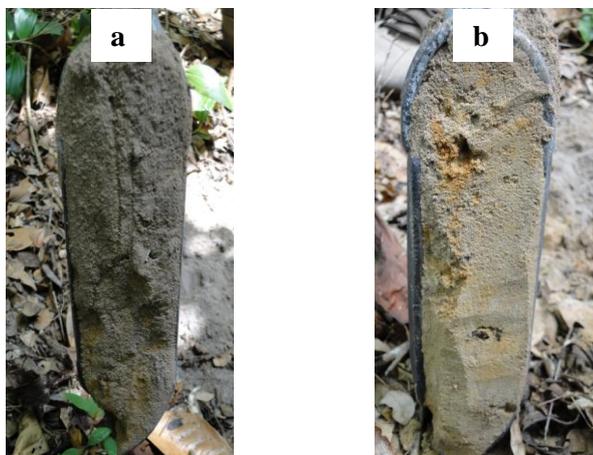


Figura 5 – Área adjacente ao sítio arqueológico Jacarequara, a) horizonte A entre 20 e 40 cm de profundidade, b) horizonte B entre 80 e 100 cm de profundidade.

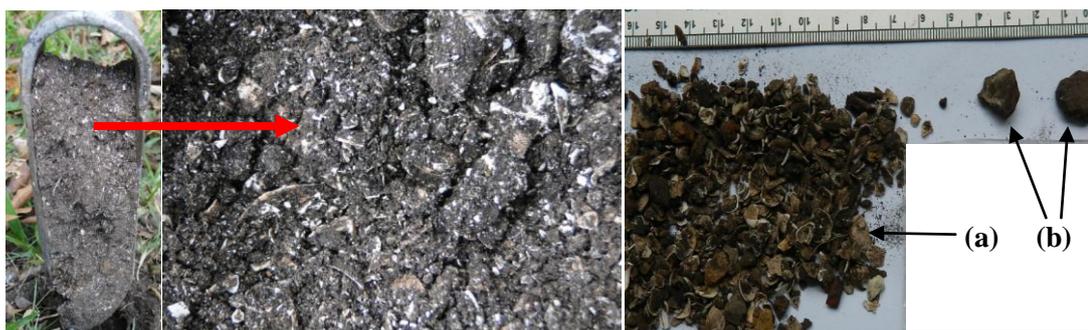


Figura 6 – Material conchífero (a) e fragmentos cerâmicos (b) presentes no sítio arqueológico a 20 cm de profundidade (Sambaqui - Jacarequara).



Figura 7 – Material conchífero presente no sítio arqueológico a 60 cm de profundidade (Sambaqui - Jacarequara).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA (TPA)

As condições ambientais da região amazônica favorecem o intemperismo e a decomposição do material orgânico do solo (Kern *et al.* 2009), tornando-o empobrecido em nutrientes e dificultando o uso agrícola. Porém, na mesma região, áreas que foram modificadas pela ação de antigos povos ceramistas, conhecidas como Terra Preta de Índio (TPI) ou Terra Preta Arqueológica (TPA), apresentam propriedades diferenciadas com microecossistemas próprios, visto que, essas áreas contem quantidade elevada de matéria orgânica do solo (MOS) estável, níveis altos de nutrientes (Glaser 2007; Glaser *et al.* 2001) o que confere a utilização agrícola sem a necessidade de adubação, mesmo quando utilizados

durante um período relativamente longo de cultivo (Souza *et al.* 2007), o que pode tornar a TPA um modelo de agricultura sustentável (Glaser & Birk 2012).

A existência da TPA é conhecida a mais de cem anos, sendo as primeiras ocorrências relatadas por Charles Hartt e Joseph Beal Steere (Woods & Denevan 2008). Pesquisas relacionaram a gênese da TPA com a ação antrópica, sedimentações de origens fluviais e vulcânicas (Hilbert 1968, Zimmermann 1958, Franco 1962 *apud* Glaser & Birk 2012), porém, as evidências corroboram com a primeira afirmação. As áreas de TPA são depósitos culturais de coloração escura, contendo fragmentos cerâmicos e artefatos líticos, altos teores de carbono orgânico, fósforo, cálcio, magnésio, zinco e manganês contrastando com os solos naturais (Kämpf *et al.* 2003), criados a partir da adição de dejetos ao redor dos locais habitados e, da manipulação de aditivos orgânicos em extensões associadas ao cultivo (Woods, 2009). Em função da coloração escura da camada superficial, esses solos são conhecidos por designações como Terra Preta, Terra Preta de Índio, Terra Preta Antropogênica e Terra Preta Arqueológica (Kämpf *et al.* 2003).

Os solos antrópicos ocorrem em manchas redondas e isoladas, quanto à espessura, em geral, está entre 30 e 60 cm, podendo em alguns solos atingir até 2 m de profundidade (Falesi 1972, Smith 1980). Considerando que essas regiões foram alteradas pelo homem no passado, a profundidade pode variar de acordo com o tempo de permanência em uma área, processos de melanização, pelo escurecimento do horizonte superficial devido à deposição irregular de resíduos e processos de bioturbação (Kern *et al.* 2009, Kämpf *et al.* 2003, Kämpf & Kern 2005).

Entre Terras Pretas de uma mesma região há uma grande variedade nas concentrações de elementos (Lehmann *et al.* 2003). De acordo com a assinatura química de um antrossolo, o seu contexto de formação pode ser previsto (Costa *et al.* 2013), por exemplo, solos de TPA que apresentam elevadas concentrações de cálcio e fósforo, são associados a depósitos orgânicos de origem animal; enquanto que áreas com quantidades altas de cobre, zinco e manganês, são indicativos de depósitos vegetais (Kern 1996). O fogo também é um componente de grande importância para a formação de antrossolos, pela contribuição de carvão e cinza (Woods 2009).

A presença de material orgânico estável e a grande atividade biológica na TPA (Ruivo *et al.* 2013) sugerem que esses solos contem uma elevada diversidade microbiana, constituindo numa fonte de germoplasma microbiano (Tsai *et al.* 2003). Os microrganismos do solo são importantes para a persistência da fertilidade, conforme os resultados obtidos em solos de TPA e suas adjacências (O'Neill *et al.* 2006). O aumento da atividade microbiana

adiciona produtos orgânicos decompostos na matriz do solo, formando complexos organominerais, que juntamente com bioprodutos incompletos da combustão, podem fornecer superfícies modificadas que são ausentes em solos locais e aumentam a capacidade de retenção dos nutrientes, permitindo assim a continuidade de um ciclo sinérgico de fertilidade (Woods, 2009).

Segundo Souza *et al.*(2003), na TPA a distribuição das frações da matéria orgânica é diferente da observada nos solos não antrópicos, sendo que as frações mais recalcitrantes e persistentes no solo (humina e ácidos húmicos) predominam em relação às frações mais solúveis (ácidos fúlvicos).

A estabilidade da matéria orgânica é relacionada às estruturas moleculares, que possibilitam que parte da matéria orgânica nas Terras Pretas tenha um tempo de persistência maior no solo por estarem protegidas da decomposição microbiana. Estruturas responsáveis pela estabilidade química da matéria orgânica são, por exemplo, estruturas amorfas, heteropolicondensadas, com elevada concentração de ligações duplas conjugadas e poliaromáticas (Kumada 1965), conseqüentemente, as frações mais estáveis da matéria orgânica são de coloração marrom escura ou preta, que predominam em relação à coloração mais amareladas conferidas pelas frações mais lábeis (ácidos fúlvicos e ácidos orgânicos de baixa massa molar). Em relação aos componentes recalcitrantes, os solos antrópicos da Amazônia contêm elevado teor de carbono pirogênico ou carvão, em comparação com a média geral de solos não antrópicos (Glaser *et al.* 2000).

A elevada concentração de fósforo em TPA é um importante indicador de atividade humana pretérita, porém, são valores que apresentam grandes variações entre áreas. Sítios em Itaituba-PA, denotaram concentrações de até 7.455 mg kg^{-1} de P disponível (Oliveira Jr *et al.* 2002) enquanto que, em Bom Jesus do Tocantins, para o mesmo elemento, valores de até $132,19 \text{ mg kg}^{-1}$ foram determinados (Costa 2011). A média dos valores encontrados em TPA para carbono orgânico é de $38,9 \text{ mg kg}^{-1}$; 507 mg kg^{-1} P disponível e $9,4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de Ca+Mg (Kämpf & Kern 2005). Os valores elevados de P e Ca são atribuídos principalmente à deposição de ossos e excrementos (Kämpf *et al.* 2003, Kämpf & Kern 2005). Os solos de TPA apresentam excelentes propriedades físicas, em geral, a densidade aparente do horizonte antrópico é baixa ($1,08 \pm 0,23 \text{ g cm}^3$, N= 10), a porosidade é elevada ($58,83 \pm 9,07\%$, N= 10), o mesmo ocorrendo com o potencial de retenção de água (Teixeira & Martins 2003).

Na região amazônica as TPA representam uma pequena parcela, abrangendo provavelmente entre 0,1 e 0,3 % dessa área (Sombroek *et al.* 2003), normalmente localizadas em terra firme próximas as margens de baías, rios e igarapés, em áreas mais elevadas. São

encontradas predominantemente em território brasileiro, sendo observadas também na Colômbia, Venezuela, Peru, Equador e Guiana (Eden *et al.* 1984). Em geral, estão sobre Latossolos, Argissolos, Espodossolos, Nitossolos e Pintossolos Pétricos, com maior frequência nos dois primeiros que representam cerca de 70% dos solos da Amazônia (Kämpf *et al.* 2003).

Através de investigação dos solos de TPA, informações sobre o seu comportamento podem ser obtidas para o desenvolvimento de técnicas que possibilitem a reprodução desse desempenho em relação à fertilidade em áreas de uso agrícola.

2.2 SAMBAQUI

Os sambaquis são sítios arqueológicos caracterizados por seu relevo positivo de forma arredondada que, em algumas regiões do Brasil, chega a ter mais de 30 m de altura e 500 m de comprimento (Gaspar 2000, DeBlasis *et al.* 2007). Constituídos por restos faunísticos como ossos de peixe e mamíferos, em sua composição predominam conchas de diferentes espécies de ostras e mariscos. A palavra *sambaqui* é de etimologia Tupi, o termo *tamba* significa conchas e *ki* amontado, sendo um dos principais vestígios da ocupação da costa por pescadores e coletores que se instalaram na faixa litorânea (Gaspar *et al.* 2004). Frequentemente na Amazônia, o termo utilizado em referência a estes sítios é *sernambi* (Silveira & Schaan 2005).

Considerados inicialmente como fenômeno natural semelhante aos concheiros, admite-se atualmente que os sambaquis são o resultado de um ordenado trabalho social; vezes caracterizados como local de moradia, vezes como cemitério, apresentando vestígios arqueológicos de origem lítica e/ou orgânica, o que possibilita a verificação dos padrões tecnológicos e culturais de populações pretéritas, variações do nível do mar e paleoambientes, sendo este último, realizado com a utilização de espécies bioindicadoras (Gonzalez *et al.* 2003, Zohar *et al.* 2001, Scheel-Ybert *et al.* 2006, Castilho & Simões-Lopes 2001). A destruição de muitos sambaquis desde o século XVI ocorreu pela retirada dos depósitos de conchas na fabricação da cal (Gaspar *et al.* 2004).

No Brasil, as primeiras pesquisas em sítios costeiros se desenvolveram a partir da década de 70, com a finalidade de entender o comportamento antrópico passado, relacionando as fontes de alimentação a partir dos depósitos arqueológicos desses sítios (Nishida 2007). Pesquisas mostraram a importância da pesca no sistema de subsistência dos povos sambaquieiros desde o início da ocupação das zonas costeiras (Bandeira 1992, Klökler 2001),

demonstrando grande variabilidade intra e inter sítios dos recursos protéicos consumidos, sendo, peixes e mamíferos marinhos indicados como a principal fonte desses recursos (De Masi 2001). Os moluscos não foram considerados como a base da economia, e sim como um elemento secundário na dieta (Afonso & DeBlasis 1994). Ainda que diferenças regionais tenham ocorrido, os sambaquis distribuídos ao longo de todo o litoral brasileiro apresentam características semelhantes (Scheel-Ybert *et al.* 2003).

No Estado do Pará, os primeiros relatos sobre os sambaquis ocorreram nos séculos XVIII e XIX, encontrados desde a margem do rio Trombetas, passando pelo baixo Amazonas, baixo Tocantins e arquipélago de Marajó chegando até o litoral nordeste do Pará, que por sua vez se estende da baía do Marajó até a foz do rio Gurupi, estão em geral, situados às margens de rios, furos, interiores de baías e ilhas, cercados total ou parcialmente por manguezais (Silveira & Schaan 2005). Amostra de carvão, proveniente de sambaqui paraense, submetida à análise radiocarbônicas foi datada em 5.570 ± 125 AP, sendo considerado o registro mais antigo da região amazônica (Roosevelt 1995).

Assim como os sítios arqueológicos com TPA, os sambaquis são registros da modificação do solo pela ação humana, podendo ser estimado o tempo de ocupação e quantidade de indivíduos pelas dimensões dos sítios (Kern *et al.* 2002). No processo de formação do sambaqui é necessário considerar, entre outros fatores, os seus constituintes (Gaspar 1996), a deposição de material orgânico nesses sítios, pode favorecer o escurecimento do solo, semelhante ao que é observado nos demais sítios com TPA ao longo da Bacia amazônica. Em contraste aos sítios de TPA, as informações sobre Terra Preta em sambaqui são limitadas, em geral, apenas a descrição física sobre a coloração e textura desses solos são realizadas (Woods & Maccann 1999).

Além dos artefatos presentes, material orgânico, etc., em comum, os solos de TPA e a Terra Preta em sambaqui, apresentam vestígios de combustão. A presença de Terra Preta em alguns sambaquis tem sido atribuída à queima, podendo ocorrer camadas intercaladas de solos queimados e não queimados. Trabalhos indicam que em sambaquis submetidos ao processo de queima há menor perda de matéria óssea quando comparada as camadas não queimadas, indicado que a combustão é um fator diferencial no processo tafonômico. A sobreposição de camadas queimadas e não queimadas em sambaquis também sugere possíveis momentos rituais (Nishida 2007).

2.3 MATÉRIA ORGÂNICA

2.3.1 Matéria orgânica do solo (MOS) e matéria orgânica em solos de TPA (MOS-TPA)

A matéria orgânica encontrada em solos é resultado da degradação química e biológica de resíduos orgânicos e atividade sintética da biota do solo. A quantidade de matéria orgânica adicionada ao solo em um agroecossistema, depende das condições e produtividade biológica das plantas utilizadas em cada sistema de cultura. Quando resíduos vegetais são depositados no solo, estes sofrem a ação de microrganismos decompositores, sendo os compostos orgânicos presentes nos resíduos, fonte de carbono para o metabolismo. A oxidação desses substratos na cadeia respiratória dos microrganismos resulta na perda de grande parte de carbono na forma de CO_2 , que retorna a atmosfera. Uma pequena porção dos produtos resultantes da decomposição é convertida em compostos orgânicos amorfos, complexos e de massa molar aparentemente elevada, resistentes à decomposição, denominadas substâncias húmicas (SH) (Martin Neto *et al.* 2007). Devido à heterogeneidade das substâncias húmicas, sua estrutura e origem são de difícil descrição (Piccolo 2000).

A matéria orgânica pode ser dividida em compostos humificados e não humificados. Os compostos não humificados são os carboidratos, aminoácidos, proteínas, lipídios, lignina, etc. Estes compostos participam na síntese dos compostos humificados (Tan 1994).

Os produtos formados a partir do processo de humificação associam-se em estruturas complexas mais estáveis, de coloração escura, elevado peso molecular, separadas com base em características de solubilidade, classificadas em (Rocha & Rosa 2003):

- Humina- fração insolúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído. Possui reduzida capacidade de reação.
- Ácidos Húmicos- fração escura solúvel em meio alcalino, precipitando-se em forma de produto escuro e amorfo em meio ácido. Quimicamente são muito complexos, formados por polímeros compostos aromáticos e alifáticos com elevado peso molecular e grande capacidade de troca catiônica. Combina-se com elementos metálicos formando humatos, que podem precipitar (humatos de cálcio, magnésio, etc.) ou permanecer em dispersão coloidal (humatos de sódio, potássio, amônio, etc.).
- Ácido Fúlvico- fração colorida que se mantém solúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído. Quimicamente são constituídos por polissacarídeos, aminoácidos, compostos fenólicos, etc. Apresentam um alto conteúdo de grupos carboxílicos e seu peso molecular é relativamente baixo. Combinam-se com óxidos de Fe, Al, argilas e outros compostos

orgânicos. Possuem propriedades redutoras e formam complexos estáveis com Fe, Cu, Ca e Mg.

As três frações húmicas diferem em peso molecular e conteúdo de grupos funcionais. Os ácidos fúlvicos apresentam o menor peso molecular, menor quantidade de carbono e nitrogênio e tem o mais alto conteúdo de grupos funcionais possuidores de oxigênio que as outras duas frações húmicas (Silva Filho & Silva 2002). A insolubilidade da humina pode ser atribuída à forte adsorção ou ligação desta com os constituintes inorgânicos do solo. A resistência à degradação microbiana dos materiais húmicos parece também ser em grande parte devido à formação de complexos metálicos e/ou argilo-orgânicos estáveis (Schnitzer & Khan 1978).

As substâncias húmicas de ambientes diferentes apresentam características em comum, apesar da variabilidade na quantidade de grupos funcionais. A distribuição de grupos funcionais também influencia na solubilidade e agregação das substâncias húmicas. O maior tamanho molecular dos ácidos húmicos em relação aos ácidos fúlvicos pode ser atribuído às ligações de hidrogênio entre os grupamentos de hidroxilas fenólicas e os grupamentos de ácidos carboxílicos presentes nas moléculas e, em parte, também à agregação de substâncias húmicas com sílica amorfa e minerais de argila (McDonald *et al.* 2004).

A fração mais abundante das substâncias húmica em TPA e em solos não antrópicos é a humina. A TPA, porém, tem maior quantidade de carbono na fração ácidos húmicos, contrapondo os solos não antrópicos, que apresentam maior quantidade de carbono na fração ácidos fúlvicos. Assim, na TPA predominam as frações húmicas que são consideradas quimicamente as mais estáveis (ácido húmicos e humina) em função da presença em quantidade considerável de grupamentos aromáticos e de anéis benzênicos, de maior grau de polimerização e menor suscetibilidade ao ataque microbiano (Madari *et al.* 2009).

A quantidade e qualidade da matéria orgânica são fatores que tornam a TPA um sistema diferenciado em relação aos solos adjacentes (Glaser & Birk 2012). Os solos antrópicos apresentam em média, concentrações de MOS três vezes mais elevadas do que as adjacências (Glaser 2007) e, em relação à estrutura, na TPA os grupamentos carboxílicos e fenólicos também estão em maior quantidade (Zech *et al.* 1990, Cunha *et al.* 2009).

Estudos realizados por Glaser (1999) indicaram que a TPA apresenta quantidades elevadas de MOS suscetível a mineralização e MOS estável (passiva/recalcitrante), onde, a mineralização da fração lábil, contribui com a elevada disponibilidade de nutrientes para os vegetais e, a estabilização física da MOS é promovida pela inclusão em agregados, ou seja, pela interação com minerais do solo (Glaser *et al.* 2003).

Em antrossolos a matéria orgânica tem importância na disponibilidade de nutrientes, mesmo na agricultura intensiva, visto que, estudos realizados por Lehmann (2003), indicam que o adubo químico lixivia com facilidade na TPA.

2.3.2 Fatores que influenciam na estabilidade da MOS

Dentre os fatores que podem ser citados como contribuintes na estabilidade da MOS, destacam-se a matriz do solo, microbiologia do solo, presença de carbono pirogênico e matéria orgânica dissolvida (MOD), sendo este último discutido com maior ênfase posteriormente.

A matéria orgânica (MO) é constituída de uma mistura complexa de bioquímicos em diferentes morfologias e estágios de oxidação biológicos. A decomposição contínua da MO pode ser alterada pela interação com minerais, que são capazes de estabilizar potencialmente a matéria orgânica lábil, antes que a degradação biológica ocorra (Baldock & Skjemstad 2000).

O tamanho das partículas do solo influencia na dinâmica da MOS na sorção de compostos orgânicos, a fração argila contém principalmente produtos do metabolismo microbiano, enquanto que, a fração areia apresenta em geral, matéria orgânica de origem vegetal (Glaser *et al.* 2003). O fracionamento natural em solos separa a MOS “livre” e a MOS “protegida” pela oclusão em assembleias minerais de diferentes tamanhos (Lützow *et al.* 2007). Considerando o processo de sorção, assume-se que a MOS associada a diferentes tamanhos de partículas (composições mineralógicas distintas), difere em estrutura e função (Christensen 1992).

O quartzo que é predominante na fração areia apresenta pouca afinidade com a MOS, enquanto que a fração argila possui uma grande área de superfície e vários sítios de ligação, nos quais, a MOS pode ser sorvida por ligações fortes e pontes de cátions polivalentes (Sposito *et al.* 1999). Considerando o processo de sorção, a fração areia reserva a MOS ativa e, as frações silte e argila alocam a MOS intermediária e passiva. O fracionamento da MOS pelo tamanho das partículas, diferencia a matéria orgânica mais “recente” (lábil) e a mais “antiga” (intermediária e passiva) (Lützow *et al.* 2007).

O transporte de carbono orgânico dissolvido (COD) depende do regime de fluxo e macroporos, em solos arenosos, o elevado transporte de COD sob condições de campo é ocasionado devido à saturação dos sítios de sorção (McCarthy *et al.* 1996). As soluções provenientes de solos argilosos apresentam menor conteúdo de matéria orgânica dissolvida (MOD) do que a solução dos solos arenosos. Além das interações comentadas anteriormente,

o tempo de contato reduzido entre a MOD e solo também interferem na quantidade de matéria orgânica dissolvida na solução (Kalbitz *et al.* 2000).

Parte da matéria orgânica aderida à fração argila é procedente dos substratos dos microrganismos presentes no solo. Os microrganismos são fundamentais para o funcionamento sustentável dos ecossistemas, atuando nos processos de fragmentação, decomposição da matéria orgânica, disponibilidade de nutrientes no solo, controle no acúmulo e decomposição da matéria orgânica (MO), pela participação nos processos de imobilização/mineralização e transformações que envolvem os nutrientes minerais, considerados também como fonte e dreno de nutrientes (Moreira & Siqueira 2002, Singh *et al.* 1989). Além de atuarem nos processos de transformação da matéria orgânica, os grupamentos COO^- presentes na constituição da parede celular conferem cargas eletronegativas aos microrganismos do solo, fazendo com que ocorra interação direta entre os microrganismos, componentes do solo que correspondem à fração argila e a matéria orgânica que forma o complexo coloidal do solo (Martins 2011).

A biomassa microbiana do solo é a parte viva e mais ativa da MO, constituída por fungos, bactérias e actinomicetos que atuam nos processos de intemperização das rochas, decomposição de resíduos orgânicos, ciclagem de nutrientes, entre outros (Reis Jr & Mendes 2007). Representa em média de 2 a 5 % do carbono orgânico e, entre 1 a 5% do nitrogênio total do solo (Jenkinson & Ladd 1981, Smith & Paul 1990).

Biomassa microbiana e MO apresentam correlação positiva (Roscoe *et al.* 2006), podendo a biomassa microbiana ser proposta como um indicador do estado, alterações e como uma medida sensível do aumento ou diminuição da MOS (Tótola & Chaer 2002), já que os microrganismos mediam vários processos que afetam o ecossistema e estão associados a processos importantes do solo.

A disponibilidade de nutrientes e a produtividade de agroecossistemas estão diretamente ligadas à biomassa microbiana do solo, que contem carbono e nitrogênio de elevada labilidade (Jenkinson & Ladd 1981). A determinação de carbono e nitrogênio microbianos pode ser utilizada como indicador da qualidade do solo, visto que, esses elementos são imobilizados na constituição celular (Graham *et al.* 2002). Sparling (1992), sugere que a dinâmica da matéria orgânica pode ser monitorada através da relação Cmicrobiano : Corgânico, já Anderson & Domsch (1980), afirmam que os microrganismos diferem significativamente no teor de nitrogênio em comparação ao de carbono, sendo as mínimas alterações na estrutura da biomassa microbiana refletidas nas variações de nitrogênio dos microrganismos. O conteúdo de C, N e P na biomassa microbiana e a medida da atividade

dos microrganismos do solo são de grande importância para o entendimento dos fluxos de nutrientes em ecossistemas naturais e manejados (Islam & Weil 1998).

A presença de material orgânico estável e a grande diversidade biológica indicam que a TPA pode ser um sistema de diversidade microbiana elevada, constituindo uma fonte de germoplasma microbiano (Tsai *et al.* 2003). Estudos sobre as comunidades microbianas em sítios de TPA indicaram uma relação positiva entre fertilidade e atividade microbiana (O'Neill *et al.* 2006).

A MOD presente nos horizontes subsuperficiais, apresenta características de origem microbiana (Kaiser & Kalbitz 2012). O aumento da atividade microbiana pode induzir a agregação da MOS na fração argila e, conseqüentemente, favorecer a estabilidade pelo sequestro de carbono (Glaser *et al.* 2003).

Outro proposto contribuinte à sustentabilidade do solo é a presença de material resultante da combustão incompleta de constituintes orgânicos, denominados genericamente de carbono pirogênico (CP) (Cunha *et al.* 2009). A gênese dessa matéria orgânica é atribuída às transformações químicas e bioquímicas de resíduos carbonizados, resultantes da queima natural ou não da biomassa vegetal (Benites *et al.* 2005, Novotny *et al.* 2007).

A estrutura estável e ao mesmo tempo reativa do CP, contribui para a fertilidade e continuidade desta propriedade. A estabilidade do CP é atribuída à presença de estruturas aromáticas condensadas, que são de grande importância no sequestro de carbono. A reatividade é devido à oxidação parcial de sua estrutura aromática, originando grupos funcionais ácidos e recalcitrantes, principalmente carboxílicos, que contribuem para o aumento da capacidade de troca catiônica, principalmente em solos constituídos por minerais de baixa atividade. A porosidade e área superficial do CP podem servir de locação para microrganismos, que produzem substâncias participantes da agregação dos solos (Cunha *et al.* 2009).

Estudos indicam que em TPA a quantidade de CP é 64 vezes maior quando comparada a solos adjacentes em horizontes superficiais (Glaser 1999; Glaser *et al.* 2001), sugerindo-se que a adição de resíduos de queima ao solo é um fator importante na formação da TPA, sendo o CP um constituinte que persiste por séculos no ambiente, devido a sua resistência a degradação química e biológica (Glaser *et al.* 2003).

2.4 SOLUÇÃO DE SOLO E SEUS CONSTITUINTES

Proveniente da água da chuva, a fase líquida do solo, também denominada como solução de solo, por conter constituintes dissolvidos, ocupa o espaço poroso existente, influenciando nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. O conhecimento da composição química da solução do solo pode contribuir na avaliação da taxa de intemperismo, ciclagem de elementos químicos, lixiviação de nutrientes e alterações físicas e químicas (Miranda *et al.* 2006, Kiehl 1979, Simard *et al.* 1988, Campbell *et al.* 1989). Devido à capacidade de solubilização da água, a solução de solo contem componentes orgânicos e inorgânicos encontrados no solo, podendo a fase líquida, ser utilizada na avaliação das condições do solo, tais como: salinidade, contaminação por compostos orgânicos e inorgânicos, disponibilidade de nutrientes, processos de podzolização, entre outros (Blanco 2006, Gangloff *et al.* 2014, Gloaguen *et al.* 2009).

A solução de solo é um reflexo das propriedades da área (Ponnamperuma 1972), sendo necessária uma análise em conjunto do relevo e localização, concentrações e propriedades dos constituintes orgânicos e inorgânicos presentes, tipo de vegetação, influências antropogênicas (emissões de gases para a atmosfera, fertilização, etc.), porosidade do solo, para a compreensão do sistema como um todo.

Por ser proveniente da precipitação pluviométrica, a solução do solo é dependente das variações sazonais. Estudos indicam que de acordo com os eventos de chuva, as concentrações dos elementos do solo, juntamente com os parâmetros físico-químicos são alterados. Observações em áreas distintas indicaram que as concentrações de magnésio na solução do solo, aumentam no início do período chuvoso (Miranda *et al.* 2006). Pesquisas realizadas por Alexander (1977), relacionaram de forma positiva o período chuvoso com o aumento da atividade microbiana e, conseqüentemente, a decomposição da matéria orgânica, ocorrendo um decréscimo nos valores do pH da solução do solo.

Estudos comparativos indicaram que áreas situadas em planícies e solos hidromórficos, apresentam concentrações de íons maiores do que as áreas localizadas em relevo superior, nesses casos, o tempo de residência da água no solo é relevante na concentração dos íons em solução (Fernandez-Sanjurjo *et al.* 1998). Áreas próximas ao mar apresentam horizonte superficial enriquecido em sódio, cloro, magnésio, cálcio, potássio e sulfato, que são transportados pelos aerossóis marinhos presentes na chuva nessas regiões (Blume *et al.* 2010).

Em relação à interdependência dos constituintes, foi observado que a elevada concentração do íon SO_4^{2-} na solução de solo em horizontes superficiais, está associada com o aumento no conteúdo de matéria orgânica, o bloqueio dos sítios de adsorção pelos compostos orgânicos pode explicar a elevada quantidade de SO_4^{2-} em solução, visto que, a capacidade de adsorção desse íon é considerada de média a alta com o aumento da profundidade onde a quantidade de matéria orgânica diminui (Garcia-Rodeja *et al.* 1996 *apud* Fernandez-Sanjurjo *et al.* 1998). A matéria orgânica (MO) também influencia na disponibilidade de alumínio, sendo este, um metal considerado tóxico para o solo. Fernandez-Sanjurjo e colaboradores (1998), relacionaram a diminuição nas concentrações de Al^{3+} e carbono orgânico dissolvido (COD) com a precipitação de complexos organometálicos, sendo a MO considerada como um regulador no controle de Al^{3+} em solução.

Muitas técnicas são difundidas para a extração da solução do solo, destacando-se os métodos do deslocamento, centrifugação, pasta de saturação do solo e extrato aquoso em diferentes relações solo/água (Elkhatib *et al.* 1986, Miranda *et al.* 2006, Souza *et al.* 2012, Chowdhury *et al.* 2011). A extração da solução do solo por meio de cápsulas porosas vem se destacando, pois a amostragem ocorre nas condições locais de umidade e concentrações dos elementos disponíveis às plantas, além de possibilitar a coleta da fase líquida diretamente no campo, favorecendo a repetição de coleta da solução do solo no mesmo local, possibilitando o monitoramento por períodos extensos e ser um método não destrutivo (Blanco *et al.* 2008, Silva Júnior *et al.* 2010, Oliveira *et al.* 2011, Marques *et al.* 2012).

2.4.1 Solução do solo e parâmetros físico – químicos

A solução de solo sofre várias flutuações, que podem ocorrer por evaporação do solo, evapotranspiração (transpiração pelas plantas), aumento na quantidade de chuva, entre outros fatores. Tais variações interferem nos parâmetros físico-químicos do solo. O Eh expressa a tendência de um sistema para oxidar ou reduzir uma substância, valores positivos e elevados desse parâmetro são característicos de ambientes oxidantes e baixa atividade eletrônica; valores baixos ou negativos são indicativos de sistemas redutores (Camargo *et al.* 1999).

Ambientes em condições de inundação tendem a valores negativos de potencial redox da solução de solo, ensaios realizados em laboratório indicaram que os valores de Eh oscilam ciclicamente de acordo com a variação do nível de água (Ponnamperuma 1972, Rezanezhad *et al.* 2014). Autores sugerem que as oscilações redox em solos, promovem um efeito mais eficaz na degradação da matéria orgânica (Pulleman & Tietema 1999), pois, com a variação

da condição redox em um solo, há a modificação da dinâmica biogeoquímica e microbiana dos ambientes superficiais (Blodau & Moore 2003, Pett-Ridge & Firestone 2005, Weber *et al.* 2009).

O pH também é influenciado pelas variações na quantidade de água no solo, que em geral, apresenta relação positiva com o aumento do nível de água (Rezanezhad *et al.* 2014). Os parâmetros pH e Eh são interdependentes, uma vez que, a concentração de íons H^+ influencia o Eh pela participação direta nos processos de oxirredução, ou seja, ambientes oxidantes apresentam baixa atividade eletrônica, concentração de H^+ considerável e pH tendendo a valores menores. O pH influencia na sorção de componentes orgânicos pela fase mineral do solo (Varadachari *et al.* 1994). Aparentemente, a adsorção do COD em solos naturais (pH variando entre 3,5 e 6) não é significativamente afetada pelo pH (Kalbitz *et al.* 2000), mas em valores de pH maiores que 6 a capacidade de adsorção de solos por COD diminui consideravelmente como resultado do aumento da desprotonação (Tipping 1981).

A condutividade de uma solução aquosa a uma dada temperatura depende da concentração e tipo de íons, tais fatores determinam a força iônica, que por sua vez, influencia o coeficiente de atividade de íons presentes. As alterações na condutividade refletem o balanço entre as reações que mobilizam (ou não) íons, ou os deslocam para movimentos mais lentos (Ponnamperuma, 1972).

2.4.2 Matéria orgânica dissolvida (MOD) na solução de solo

A solução do solo contém quantidade variável de MOD, que pode ser proveniente de liteiras, húmus, biomassa microbiana ou de exsudatos radiculares (Kalbitz *et al.* 2000). A mesma classificação de substâncias húmicas e fúlvicas na química do solo no que se refere às características de solubilidade, peso molecular, entre outras, é adotada para matéria orgânica dissolvida (Rocha & Rosa 2003).

Em relação à fração dissolvida de matéria orgânica, os termos matéria orgânica dissolvida (MOD) e carbono orgânico dissolvido (COD) são aplicados indistintamente, porém, há diferença entre eles. A referência a MOD ocorre quando a fração de matéria orgânica dissolvida é determinada através de métodos de oxidação química. As determinações através de analisador de carbono automático ocorrem com a combustão da amostra e os resultados são reportados como COD, a conversão entre MOD e COD é feita assumindo-se que a MOD apresenta em massa 45-50% de carbono orgânico (McDonald *et al.* 2004).

Leenheer & Croué (2003), afirmam que a MOD é uma complexa mistura de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos que podem conter grupos funcionais carboxílicos, hidroxílicos, amidas, cetonas e vários outros grupamentos funcionais em menor quantidade. A MOD é um dos principais participantes e produto de processos biogeoquímicos, sendo empregados como fonte de carbono e energia para a biota e também no controle dos níveis de oxigênio dissolvido, acidez, quantidade de metais traços, nitrogênio e fósforo.

Antes, as substâncias húmicas eram classificadas como macromoléculas, mas estudos realizados com extratos húmicos de solos e água (Leenheer 2001, Piccolo 2002) apresentam estruturas moleculares relativamente pequenas (100 - 2.000 Da) com característica macromolecular resultante de uma agregação formada por ligações de hidrogênio, interações apolares e interações com cátions polivalentes.

Operacionalmente, são consideradas como MOD, substâncias orgânicas de carbono orgânico total (COT) em solução aquosa que atravessam uma membrana de tamanho de poros igual a 0,45 µm. A utilização desses filtros de membrana é feita por convenção para efeito de comparação, apesar das críticas feitas em relação à filtração devido à formação de artefatos pela adsorção, desorção e outros efeitos (Zsolnay 2003). Em muitos ecossistemas, a MOD é proveniente de fontes naturais, sendo assim chamada também como matéria orgânica natural (MON), as substâncias húmicas podem compreender uma significativa fração da MOD.

A sazonalidade é um interferente na concentração de carbono orgânico dissolvido na solução do solo. Miranda e colaboradores (2006) relacionaram o aumento da concentração de COD na solução do solo, com o início do período chuvoso, o que também elevou atividade microbiana, associado à temperatura.

Guggenberg & Kaiser (2003) afirmam que as interações entre a MOD e a fase mineral dos solos contribuem para a preservação da MO do solo. Três vias devem ser consideradas para a estabilização da MO: enriquecimento seletivos de compostos orgânicos referente a recalcitrância de moléculas orgânicas específicas, resistentes a degradação por microrganismos ou enzimas; estabilização química envolvendo as interações intermoleculares entre substâncias orgânicas e inorgânicas, pela diminuição da disponibilidade de substratos orgânicos devido a sorção na fase mineral e estabilização física que é descrita como a diminuição na acessibilidade de substratos orgânicos por microrganismos causada pela oclusão dentro dos agregados. Não há uma distinção clara entre os dois últimos processos citados, porém, existe uma relação positiva entre a quantidade de carbono orgânico (CO) e quantidade de argila.

A sorção é definida como uma transferência de um soluto (sorvido) de uma solução para uma fase sólida (sorvente) (Sposito 1984). Um pré-requisito para a estabilização por sorção da MO é que esta esteja no estado dissolvido. No caso de precipitação (acumulação de um soluto como fase sólida), para estabilização de MO, o precursor do precipitado deve também estar no estado dissolvido. A estabilização por sorção remete que uma significativa fração esteve como fase dissolvida antes de sofrer sorção ou precipitação.

Experimentos realizados em solos por Kaiser & Zech (1998) indicaram que, a rápida sorção combinada à lenta decomposição microbiana da MOD, faz com que o processo de sorção seja o fator primariamente responsável pela retenção de COD em minerais do subsolo. Isto é corroborado pelo fracionamento da MOD que ocorre durante a sua percolação no solo. As frações hidrofóbicas coloridas são preferencialmente retidas pelo solo.

Um possível grupo de sorvente da MOD são os filossilicatos. Em presença de íons metálicos, tais como Ca^{2+} , Al^{3+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, os ânions orgânicos podem ser ligados pela superfície das argilas pela formação de pontes catiônicas. Este processo pode ser importante em solos com pH levemente neutro a alcalino ou em pH fortemente ácido onde a concentração dos solutos Ca^{2+} ou Al^{3+} e $\text{Fe}^{2+/3+}$ são elevadas (Guggenberg & Kaiser 2003).

Devido a participação de grupos carboxílicos nas reações de complexação na superfície mineral, Kaiser *et al.*(1997) afirmam que cada macromolécula orgânica é sorvida por múltiplas ligações. A sorção da MOD por ligações multidentadas é chamada de “*Octopus effect*”, podendo alterar a conformação e a distribuição eletrônica de moléculas orgânicas, inibindo assim a decomposição enzimática da MO pela incapacidade de detectar ou reagir com substratos. Os cátions inorgânicos H^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} influenciam na carga elétrica da MOD, a protonação ou ligação de outros cátions nos grupos funcionais ácidos da MO reduzem a carga negativa das moléculas reduzindo assim a solubilidade em água.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 METODOLOGIA DE CAMPO

A mesma metodologia de amostragem foi realizada nos sítios arqueológicos (Jabuti e Jacarequara) e nas áreas adjacentes. Nos locais de estudo (Tabela 01) foram implantados extratores de solução de solo, confeccionados seguindo a metodologia apresentada por Blanco (2006) (Figura 9c e 9d).

A implantação dos extratores foi efetuada nas profundidades de 30 cm e 80 cm, correspondentes aos horizontes A e B, respectivamente, sendo três repetições nas áreas de TPA e duas na ADJ para cada profundidade (Figura 08). Para que o sistema de extração alcançasse o equilíbrio, foi necessário que a instalação dos extratores ocorresse trinta dias antecedentes ao período chuvoso de cada região.

As amostras de solo foram coletas no mês que antecedeu o período chuvoso (dezembro de 2012). Durante a instalação dos extratores, as amostras de solo retiradas durante a perfuração, foram devidamente embaladas para análises posteriores e, com o auxílio de um trado (Figura 9c), foram coletadas nos intervalos correspondentes a 0-20, 20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm de profundidade.

Tabela 1 – Local de implantação dos extratores.

Área de estudo	TPA	ADJ
Jabutí	0°55'14,8"S / 046°40'12,6" W	0°55'14,6"S/046°40'13,1" W
Jacarequara	01°24'32,7"S / 048°38'19,4" W	01°24'29,1"S / 048°40'20,3" W

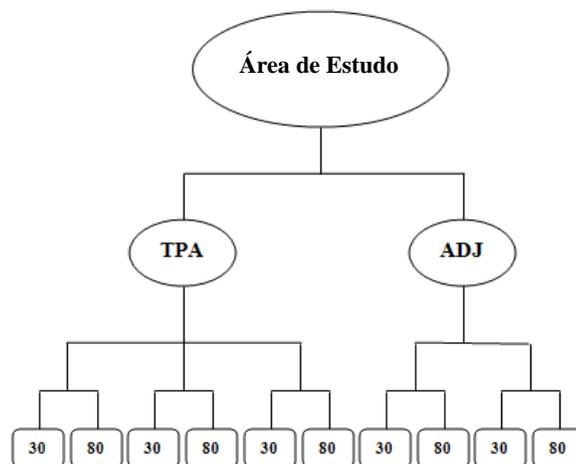


Figura 8 -. Esquema de implantação dos extratores nas profundidades de 30 e 80 cm.

Após o período de estabilização descrito na etapa de instalação, foi aplicada uma pressão negativa (0,6 Bar) ao sistema de extração com a utilização de uma bomba de vácuo manual (Figura 9b), desprezando-se a primeira solução de solo obtida.

Em ambos os sítios, coletas mensais foram realizadas entre março e junho de 2013, meses que correspondem ao período chuvoso da região. A cada amostragem, a solução contida nos extratores era retirada completamente. Para a coleta da água intersticial é

necessário que o solo apresente umidade que favoreça a amostragem, por esse motivo, em alguns meses, a baixa incidência de chuvas impossibilitou a coleta da solução de solo.

Aproximadamente 200 mL de solução de solo eram coletados para a determinação dos parâmetros físico-químicos (pH, potencial redox, condutividade e temperatura) (Figura 9a). Os extratores foram confeccionados de modo que, na extremidade de coleta, filtros de seringas, com tamanho de poros 0,45 μm , pudessem ser conectados para obtenção do material filtrado, com auxílio de uma seringa de 60 mL. Após a coleta, alíquotas de aproximadamente 50 mL foram conservadas com HgCl_2 0,025 μM para análise de material orgânico. As amostras, juntamente com as provas em branco foram mantidas sob refrigeração (4 °C) até a análise.



Figura 9 – Coleta da solução de solo com a utilização da seringa (a), aplicação de pressão negativa nos extratores (b), extratores (c e d).

3.2 ANÁLISES DE LABORATÓRIO

3.2.1 Aspectos texturais e propriedades químicas do solo

As amostras de solo coletadas foram utilizadas para a verificação textural, análise de fertilidade, determinação do pH em água (Embrapa 1997) e determinação de carbono total. As profundidades das amostras para os procedimentos de análises foram selecionadas de acordo

com a localização das cápsulas (nos intervalos de 20-30 e 80-100 cm de profundidade). No fracionamento granulométrico das amostras do sítio Jacarequara, o material conchífero foi considerado por fazer parte da constituição do solo no sambaqui.

A análise de carbono orgânico total do solo foi realizada no laboratório de análises do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Pará (IG-UFPA), com o analisador de carbono Multi N/C 2100/2100 S com HT1300 Solids module, para a análise de sólidos, foi utilizado gás ultra puro sintético no araste do produto da oxidação e, posterior quantificação.

3.2.2 Identificação mineralógica

As amostras de solo foram submetidas à difração de raios X, segundo o método do pó, para a identificação das fases minerais presentes, sendo utilizado difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), goniômetro PW 3050/60, equipado com anodo de Cu ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.7902 \text{ \AA}$). Os dados foram adquiridos com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a e tratados com X'Pert High Score versão 2.1b. Este procedimento foi realizado no laboratório de difração de raios X no Instituto de Geociências da UFPA.

3.2.3 Quantificação da biomassa microbiana

Esta análise foi aplicada em solos coletados no período precedente as chuvas das regiões estudadas, tal observação é necessária visto que, a biomassa microbiana do solo (BMS) é influenciada pelas variações sazonais de umidade e temperatura (De Luca 1998). Sendo utilizada como indicador da qualidade do solo, a biomassa microbiana é composta por fungos, bactérias e actinomicetos, que representam em média cerca de 2 a 5% do carbono orgânico e 1 a 5% do nitrogênio total do solo (Reis Jr. & Mendes 2007). O método utilizado na determinação da biomassa microbiana do solo foi o da irradiação-extração (Islam & Weil 1998, Brookes *et al*, 1982), baseado na lise celular para posterior quantificação de carbono e nitrogênio microbiano. Este método consiste na utilização de energia eletromagnética (micro-ondas), que ocasiona o rompimento celular liberando os compostos intracelulares, sendo uma alternativa eficiente e não tóxica em substituição ao uso do clorofórmio.

Na preparação dos extratos foram transferidos 20 g de solo (TFSA) para placas de petri e, submetidos à irradiação em micro-ondas, durante 3 minutos e 18 segundos a uma potência de 767,06 W, outros 20 gramas foram transferidos diretamente para erlenmeyer.

A amostra irradiada também foi colocada em erlenmeyer, aos sistemas irradiado e não irradiado, foram adicionados 80 mL da solução extratora K_2SO_4 0,5 mol/L e, posteriormente, levados a um agitador horizontal por 30 min. Após esse período, os erlenmeyers ficaram em repouso por mais 30 min, os sistemas foram filtrados utilizando-se papel de filtração quantitativo.

Para a determinação do carbono proveniente da biomassa microbiana (C_{bm}), foram pipetados 10 mL do extrato para um erlenmeyer de 125 mL e adicionados 2 mL da solução de $K_2Cr_2O_7$ a 0,066 mol/L. Adicionou-se, 10 mL de H_2SO_4 , e após esfriar, 50 mL de água destilada. Foram adicionados ao sistema 3 gotas do indicador ferroin. O excesso de dicromato foi titulado com sulfato ferroso amoniacal 0,03 mol/L.

Na quantificação do nitrogênio da biomassa microbiana (N_{bm}), 20 mL do extrato foram transferidos para tubos de digestão de 100 mL, adicionaram-se 1 mL de H_2O_2 30% e em seguida, 2 mL de H_2SO_4 . Os sistemas ficaram em repouso por 15 min para esfriar. Adicionou-se 0,7 g da mistura digestora (100g de Na_2SO_4 + 10g de $CuSO_4$ + 1g de selênio metálico). Os sistemas foram levados ao bloco digestor até a temperatura de 110 °C, até que o volume diminuísse para aproximadamente 5 mL. A temperatura foi alterada para 250 °C e depois pra 375 °C e mantida sob 2 h até clareamento.

Em seguida, foram adicionados 5 mL de água destilada e, conectou-se o tubo digestor ao destilador Kjeldahl, adicionou-se vagarosamente 10 mL de NaOH 10 mol/L. Destilaram-se 5 mL do indicador ácido bórico, e após coletar aproximadamente 40 mL de destilado, o sistema foi titulado com HCl 0,005 mol/L.

Os cálculos para as determinações seguem a metodologia proposta por Tedesco (1995). Todas as análises foram realizadas em triplicata de amostras e seis provas em branco no laboratório de análise de solos do Museu Paraense Emílio Goeldi.

3.2.4 Análise das partículas carbonáceas

Análises por MEV foram realizadas para a seleção prévia de partículas com aspectos micromorfológicos típicos de carbono pirogênico. Em seguida foram efetuadas análises dos elementos comuns na crosta terrestre, como Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe e Pa, considerados interferentes na obtenção da razão O/C. As imagens foram obtidas por elétrons secundários e geradas pelo microscópio eletrônico de varredura modelo LEO-1430, sob a voltagem de 20 Kv, numa distância de trabalho de 15 mm, corrente do feixe de elétrons 90 μA . Análises de EDS foram realizadas concomitantemente com as imagens e, as amostra metalizadas com

ouro. As análises foram realizadas no laboratório de análises do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (IG-UFPA).

3.2.5 Parâmetros físico-químicos da solução de solo

O potencial hidrogeniônico (pH) e o potencial redox (Eh) foram determinados com a utilização do medidor portátil ThermoElectronCorp/Orion 290 A+. Os parâmetros, temperatura e condutividade elétrica foram obtidos por condutivímetro marca VWR International / 2052, as medições foram realizadas durante as amostragens antes do procedimento de filtração.

3.2.6 Quantificação de carbono total (CT), carbono inorgânico (CID) e carbono orgânico (COD) na solução do solo

Para determinar a concentração de carbono orgânico total (CT), carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono inorgânico dissolvido (CID) nas mostras de solução de solo, foi utilizado o analisador de carbono VARIO TOC CUBE – ELEMENTAR (Hanau, Germany) em digestão ácida com ácido fosfórico e combustão catalítica de 850 a 1200°C. A detecção foi realizada utilizando o sistema de Infravermelho Não Dispersivo (NDIR) com linearidade na faixa de 0 – 60.000 $\mu\text{g.g}^{-1}$. As análises foram realizadas no Instituto Evandro Chagas (IEC).

3.2.7 Extração de carbono orgânico solúvel em água

Para a caracterização de compostos orgânicos dissolvidos, foi realizada a extração da fase orgânica solúvel em água, seguindo a metodologia proposta por Scaglia & Adani (2009), adaptada por Pinheiro (2012), onde na fase de extração, em 100 mL de água deionizada são adicionados 10 g de solo, seguida de agitação por duas horas a 125 rpm, centrifugação a 9.000 rpm durante 30 min e filtração em membrana com diâmetro de poros de 0,45 μm . Os procedimentos de extração foram efetuados no laboratório de solos do Museu Paraense Emílio Goeldi.

3.2.8 Identificação dos compostos orgânicos dissolvidos

Para a identificação dos compostos orgânicos dissolvidos, provenientes dos extratos do procedimento de carbono orgânico solúvel em água, duas técnicas foram aplicadas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear. O instrumento usado na análise de infravermelho foi um espectrômetro com transformada de Fourier Shimadzu Corporation IR 21 cat no 206-73600-36, Kioto- Japan, apresentando acessórios para análises de materiais sólidos e líquidos na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , no departamento de farmácia da UFPA. Para as amostras de solo, foi produzida uma pastilha de KBr na proporção 0,0015g de amostra/0,2g de KBr. Na obtenção dos espectros dos extratos de carbono orgânico extraível com água, foram preparadas duas pastilhas de KBr para cada amostra, onde uma pequena alíquota do extrato foi transferida para a região central de uma pastilha e, em seguida a outra pastilha de KBr era sobreposta.

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma forma de espectroscopia de absorção, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência em uma frequência regida pelas características estruturais da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula.

Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades. A aplicação desta técnica fornece importantes informações para a caracterização de estruturas de substâncias presentes em solos e águas (Silverstein 2007). Os espectros de RMN não permitem a identificação da estrutura das substâncias húmicas, mas fornece informações sobre os grupos funcionais contidos na amostra. As análises de RMN ^1H foram efetuadas no laboratório de Química da UFPA.

3.2.9 Fracionamento da matéria orgânica dissolvida na solução do solo

Para o fracionamento da matéria orgânica dissolvida presente na solução do solo, adotou-se a metodologia proposta pela *International Humic Substances Society* (IHSS), baseada em métodos cromatográficos de extração, na qual a amostra de água contendo carbono orgânico dissolvido é acidificada para o valor de pH 2 com ácido e adsorvida em resina XAD-8, nesta ficam adsorvidas as frações hidrofóbicas (ácidos, bases e neutros) da amostra (Figura 10).

Na separação de SHA, a fração sorvida pela resina XAD-8 é eluída com solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} , o extrato obtido apresenta pH > 13. Nesse valor de pH, a velocidade de reação de hidrólise de ésteres é significativa, podendo causar transformações químicas irreversíveis na

matriz. Esse tipo de dificuldade bem como a degradação oxidativa, pode ser minimizada fazendo a separação sob atmosfera inerte e, reduzindo o tempo de permanência da substância húmica no meio alcalino. As principais propriedades relacionadas com a característica sorvente das resinas XAD são forças de Van de Waal's, interações dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio. O efeito hidrofóbico é o principal agente na sorção dessas resinas, a sorção de SHA é determinada pela solubilidade em água e pelo pH. Em pH baixo, ocorre protonação de ácidos orgânicos, causando sorção destes na resina. Em pH elevado, os ácidos orgânicos são ionizados favorecendo a dessorção. Nesse processo, geralmente a acidificação é feita com ácidos minerais, como solução de ácido clorídrico e a dessorção com solução de hidróxido de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (Aiken 1988, *apud* Rocha & Rosa 2003).

O fracionamento ocorreu sob atmosfera inerte (N_2) para evitar a oxidação dos constituintes orgânicos e os procedimentos foram realizados no laboratório de análise química do Museu Paraense Emílio Goeldi (Figura 11).

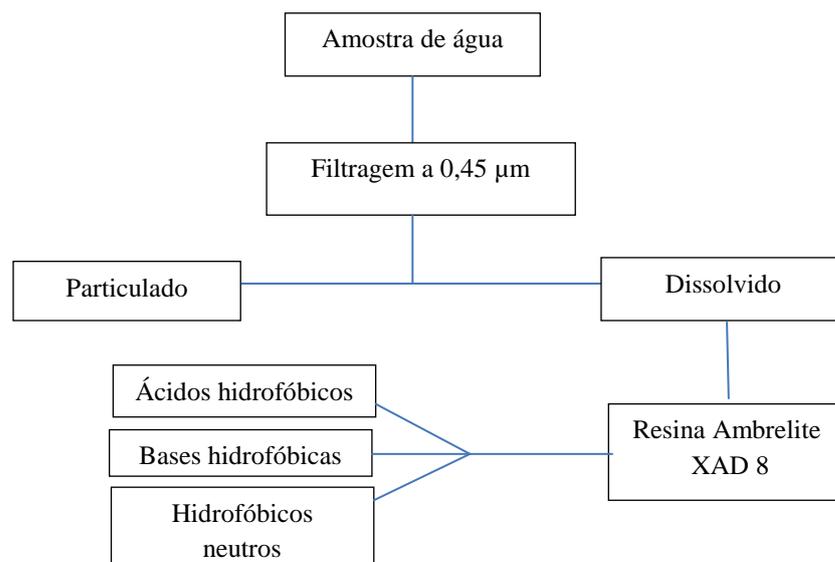


Figura 10- Diagrama de fracionamento do carbono orgânico dissolvido (adaptada de Frimmel, 1992).



Figura 11 – Fracionamento da matéria orgânica dissolvida.

4 RESULTADOS E DICUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

4.1.1 Aspectos texturais

No sítio arqueológico Jabuti o solo apresentou conteúdo de argila entre 18 e 30%, conferindo a este perfil textura característica de um solo franco arenoso, de acordo com Vieira (1983). No mês de maior incidência de chuva (abril / 2013), na área referente à TPA, houve a formação de “poças de água”, o que pode ser explicado pela propriedade inerente aos Gleissolos. Os solos desta classe, encontram-se permanente ou periodicamente saturados por água, devido à presença de uma camada impermeável ou elevado nível do lençol freático (Embrapa 2006, Ponnampertuma 1972), na área de TPA do sítio Jabuti, o conteúdo de argila tende a aumentar em profundidade, mas não altera a classe textural (Figura 12).

No perfil correspondente a área adjacente (ADJ), a textura arenosa predominou, condizendo com os dados de caracterização textural realizados em trabalhos anteriores nessa área (Piccinin 2009). Na área adjacente, a 80 cm de profundidade, o conteúdo de argila foi um pouco maior (8%) quando comparada às outras amostras neste mesmo perfil, o que pode ter possibilitado a coleta de material líquido no extrator nesta profundidade durante todo o período de observação. Não ocorreu alagamento na área adjacente mesmo em períodos chuvosos, devido permeabilidade do solo. No sítio Jabuti, comparando-se TPA e ADJ, é possível observar que o conteúdo de argila é maior na área de TPA, sendo este um possível contribuinte na dinâmica de sorção entre compostos orgânicos e a fase sólida do solo (Glaser 2003).

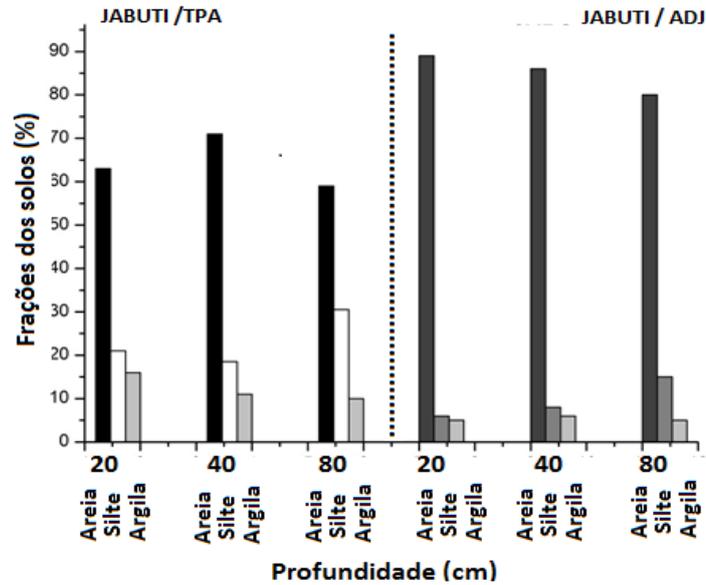


Figura 12. Frações granulométricas no perfil de terra preta arqueológica (TPA) do sítio Jabuti e solo da área adjacente (ADJ).

Por fazer parte da constituição do solo, no sítio arqueológico Jacarequara o material conífero foi considerado. Tanto o sítio Jacarequara quanto a área adjacente, apresentaram textura predominantemente arenosa, porém, a área adjacente ao sítio, sobressaiu-se (Figura 13). A elevada quantidade de fragmentos de conchas no sítio Jacarequara, também pode ter contribuído para que os resultados nessa área atingissem valores que caracterizaram o solo com textura predominantemente arenosa. Em comparação com a área adjacente, no sítio Jacarequara, o conteúdo de areia foi menor e o de argila foi mais elevado, no fracionamento granulométrico a 80 cm de profundidade no sambaqui, na qual as conchas e a coloração escura não eram mais observadas, os percentuais das frações assemelharam-se à área circunvizinha.

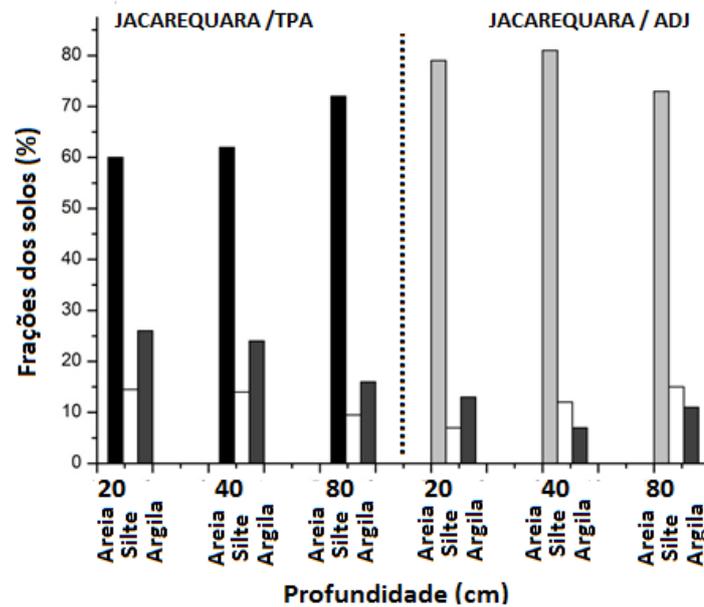


Figura 13 - Frações granulométricas no perfil de terra preta arqueológica (TPA) e do sítio Jacarequara e solo da área adjacente (ADJ).

O tamanho das partículas do solo também influencia na dinâmica da matéria orgânica, em ambos os sítios, o conteúdo de argila é levemente maior quando comparado às áreas ADJ, o que pode ser um fator colaborador na sorção da matéria orgânica na fase sólida, visto que a fração argila apresenta sítios de ligação nos quais a matéria orgânica do solo (MOS) pode ser sorvida por ligações e pontes catiônicas polivalentes (Sposito *et al.* 1999). O fracionamento natural em solos separa diferentes tipos de matéria orgânica, em geral, a fração areia apresenta matéria orgânica mais lábil enquanto que as frações silte e argila aloca MOS passiva (Lützwow *et al.* 2007).

Para o sistema de extração utilizado, a textura do solo influencia na quantidade e qualidade da solução obtida para solos em geral. Perfis arenosos apresentam elevada permeabilidade permitindo um maior efeito da lixiviação do solo nesta área (Zsolnay, 2003).

4.1.2 Identificação mineralógica

As análises de solos provenientes do sítio arqueológico Jabuti no intervalo compreendido entre 20-30 cm de profundidade, indicaram que há predominância de quartzo, apresentando ainda caulinita, mica e anatásio como minerais acessórios na constituição dos solos dessa área (Figura 14). Resultados semelhantes foram apresentados em trabalhos anteriores (Silveira *et al.* 2011, Rodrigues 2014). No intervalo compreendido entre 80-100 cm

de profundidade (Figura 15), semelhante ao que foi observado na área adjacente, há predominância de quartzo e caulinita.

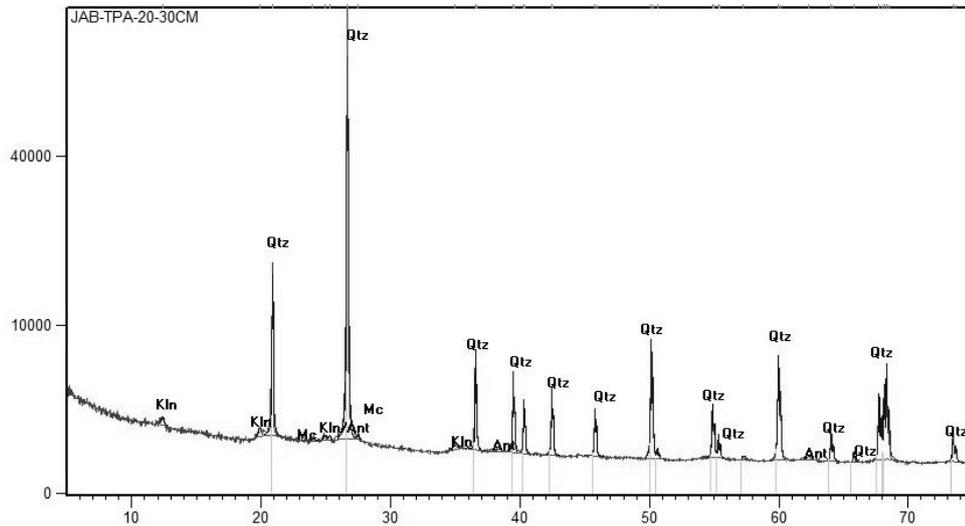


Figura 14 – DRX solo do sítio arqueológico Jabuti (20-30 cm de profundidade).

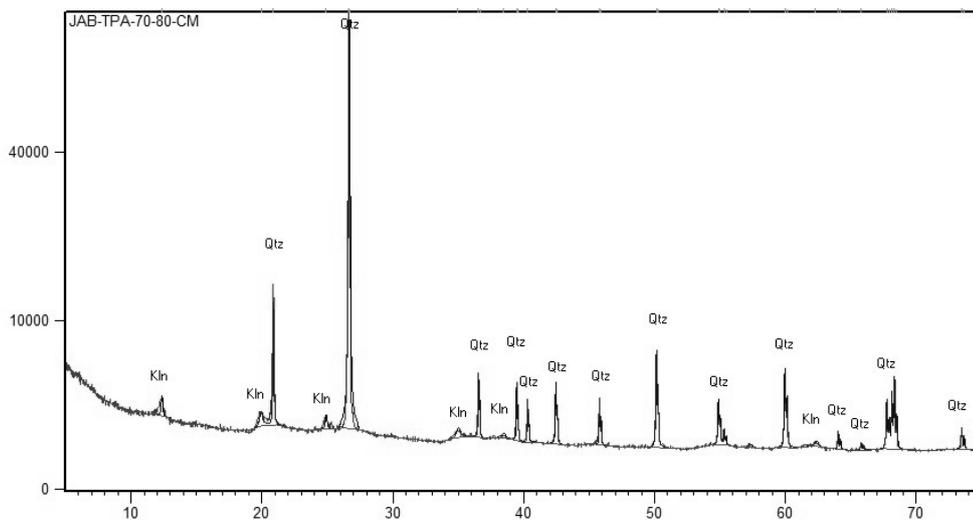


Figura 15 – DRX solo do sítio arqueológico Jabuti (80-100 cm de profundidade).

No sítio arqueológico Jacarequara a mineralogia, a 30 cm de profundidade é distinta devido à incorporação das conchas ao solo (Figura 16). É possível notar que no intervalo compreendido entre 20 - 30 cm na TPA, além do quartzo há calcita e aragonita (os dois últimos constituídos por carbonato de cálcio), provenientes do nácar, substância que proporciona rigidez as conchas, composta de camadas de conchiolina, uma escleroproteína complexa formada de queratina, colágeno e elastina secretada por moluscos e intercalada por camadas (Chateigner *et al.* 2000, Wheeler 1992).

A mineralogia do solo a 80 cm de profundidade no sítio é semelhante à ADJ, compostas principalmente por quartzo, diferindo da área adjacente apenas pela presença de traços de calcita e mica (Figura 17), o que pode ser evidenciado por raros fragmentos conchíferos nesta profundidade, indicando que o processo de formação do solo antropogênico adicionou ao solo de TPA constituintes que diferem da mineralogia original da área.

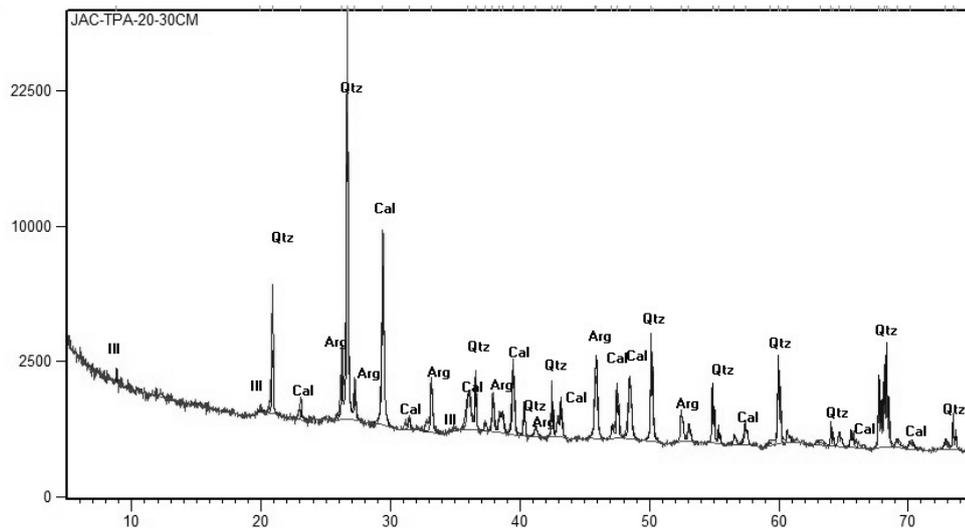


Figura 16 – DRX solo do sítio arqueológico Jacarequara (20-30 cm de profundidade).

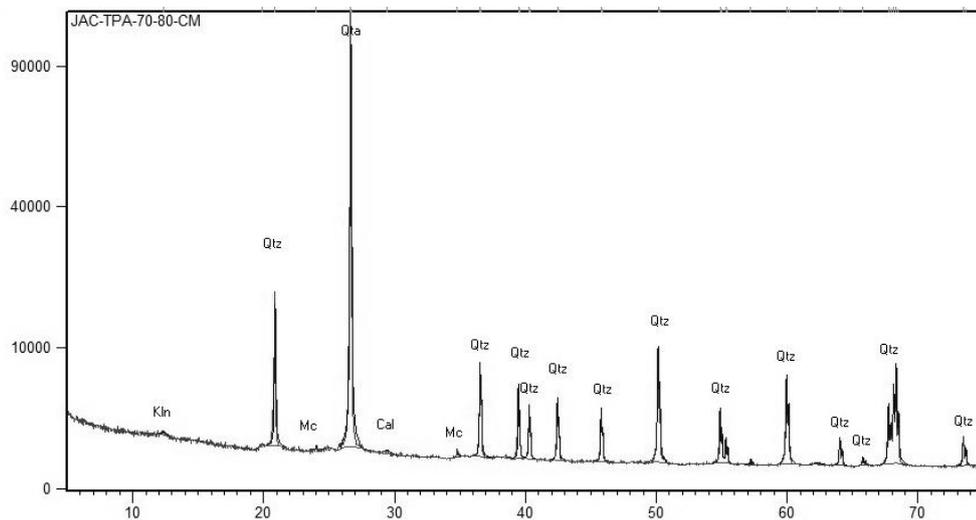


Figura 17 – DRX solo do sítio arqueológico Jacarequara (80-100 cm de profundidade).

4.1.3. Características micromorfológicas dos materiais carbonáceos

Partículas carbonáceas com aspectos morfológicos semelhantes a carbono pirogênico, presentes nos sítios Jabuti e Jacarequara foram investigadas (Figura 18), utilizando-se MEV-EDS. As estruturas apresentaram características preservadas de plantas, conforme observado em outros materiais carbonáceos (Schmidt *et al.* 2002, Brodowski *et al.* 2006), porém, os cálculos referentes a razão O/C, obtidos nas análises de EDS, não indicaram valores coincidentes com os de carbono pirogênico,

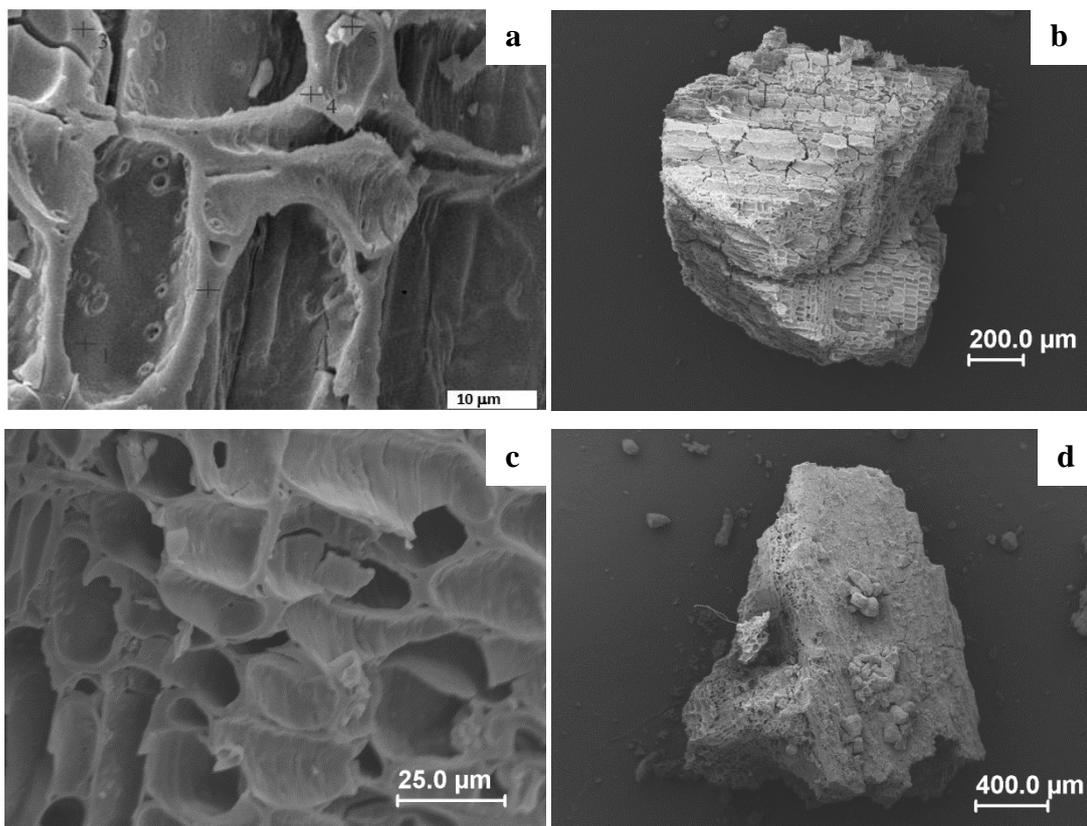


Figura 18 - Micrografias de materiais carbonáceos em amostras de solo da área TPA com estrutura típica de plantas, a) e b) sítio arqueológico Jabuti; c) e d) sítio arqueológico Jacarequara.

4.1.4 Propriedades químicas dos solos

Para o método de análise utilizado, os valores de matéria orgânica no sítio Jabuti na profundidade até 30 cm foi de $83,66 \text{ g.kg}^{-1}$ (Tabela 02), inferindo a teores determinados em solos de TPA (Kämpf & Kern 2005). Costa (2011), ao verificar a concentração de matéria orgânica no sítio arqueológico Jabuti, obteve $39,13 \text{ g.kg}^{-1}$. A variação dos valores da

concentração dos constituintes de solos antrópicos em uma mesma área, ocorre pela deposição diferenciada de resíduos orgânicos durante sua formação (Lehmann *et al.* 2003).

A área circunvizinha ao sítio apresenta teor de matéria orgânica (MO) menor ($13,13 \text{ g.kg}^{-1}$), semelhante aos solos da região amazônica. Pelo método utilizado, não foi possível detectar concentrações de carbono orgânico na profundidade de 80 cm em ambas as regiões (Tabela 02), a diminuição da MO com a profundidade está relacionada com a deposição superficial de resíduos vegetais (Lopes *et al.* 2006).

O pH do solo em água na TPA do sítio Jabuti, apresentou valor menor do que sua área adjacente nas duas profundidades (Tabela 02). Este comportamento não é análogo aos demais sítios arqueológicos com TPA, que em geral, apresentam valores de pH maiores do que a área circunvizinha (Pabst 1991, Kern 1996, Cunha 2007). O aumento do pH em profundidade pode ocorrer em solos com características úmidas, onde há variação do conteúdo de água (Rezanezhad *et al.* 2014) em que o solo ultrapassa o limite de capacidade de campo, tal situação foi observada no sítio Jabuti durante o mês de abril de 2013, com o alagamento superficial da área.

Os valores de pH do solo do sítio Jabuti são justificados pela elevada concentração de alumínio trocável na TPA (Tabela 02). A contribuição deste elemento tende a manter a acidez ativa em níveis consideráveis, pela sua capacidade de liberação de prótons. A relação entre pH e o alumínio é inversa devido a solubilidade deste elemento sob condições ácidas (Baird, 2002), este comportamento foi observado na área adjacente, onde ocorre o aumento do pH e, diminuição do alumínio com a profundidade.

O fósforo está associado à atividade humana pretérita (Woods 2009), que no sítio Jabuti apresentou concentração alusiva a solos de TPA (55 mg.dm^{-3}), em trabalhos anteriores neste mesmo sítio, a quantidade de P trocável exibiu a quantidade de 1.138 mg.dm^{-3} (Costa 2011), variação decorrente em TPA devido a disposição não homogênea de material durante sua formação. A área controle apresentou valores de fósforo típicos dos solos da região amazônica (4 mg.dm^{-3}) (Schaefer *et al.* 2004), ocorrendo um leve decréscimo como a profundidade (3 mg.dm^{-3}), fato que pode ser explicado pela presença de P orgânico em maior quantidade na camada superficial, o qual é mineralizado e imobilizado pelo solo (Rodrigues *et al.* 1991).

Para os elementos Na e K trocáveis, foram determinadas concentrações consideravelmente elevadas, tanto no sítio Jabuti quanto na área adjacente, porém, com maior intensidade no sítio. A água da chuva em áreas litorâneas é enriquecida em aerossóis marinhos, que aumentam as concentrações desses íons no solo (Blume *et al.* 2010) e, a

dinâmica da matéria orgânica influencia na disponibilidade desses elementos. Pesquisas relacionam variação na concentração de Na^+ com a mineralização da matéria orgânica do solo (Miranda 2006), o enriquecimento desses elementos na TPA também podem ser atribuído à atividade humana pretérita nessa área (Kern 1996).

Em geral, a TPA apresenta valores apreciáveis de Ca alcançando a média de $9,64 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ (Costa 2011). Segundo Moreira & Malavolta (2002), o teor de Ca nas TPA é originário de restos vegetais e animais. Nos perfis estudados, este elemento se mostrou conservativo e suas concentrações relativamente baixas em ambas as áreas, o que pode ocorrer pela acidez, visto que, em solos ácidos as quantidades dos elementos Ca e Mg tendem a diminuir (Luchese *et al.* 2001).

Em relação ao aumento das concentrações de Al, P, Na e Mg na TPA a com profundidade, a literatura sugere que, condições ácidas, promovem nos solos uma lixiviação eficaz removendo parte destes elementos, transportando-os para o perfil subjacente. Outra possibilidade seria o resultado do intenso processo de pedoturbação, considerando uma pluviosidade intensa e, elevada porosidade do solo, o transporte vertical (em suspensão, solução ou por bioturbação) de constituintes no perfil pode ser favorecido (Souza *et al.* 2009).

Tabela 02 – Análise de fertilidade do solo, área de TPA no sítio Jabuti (TPA-JAB) e área adjacente (ADJ-JAB).

	MO	pH	P	K	Na	Ca	Ca+Mg	Al
Amostra (profundidade)	g.Kg^{-1}	água	----- mg/dm^3 -----			----- $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ -----		
TPA – JAB (20-30 cm)	83,66	4,4	55	59	42	0,3	0,8	4,0
TPA – JAB (80-100 cm)	0	4,8	71	49	51	0,3	0,9	9,0
ADJ – JAB (20-30 cm)	13,13	4,6	4	29	7	0,3	0,6	1,0
ADJ – JAB (80–100 cm)	0	5,1	3	29	7	0,3	0,5	0,4

Semelhante aos demais sítios arqueológicos, os valores de matéria orgânica do solo no sítio Jacarequara foi superior ao da área adjacente no perfil superficial (Tabela 03), resultado do processo de formação dos solos antrópicos, nos quais ocorre deposição de material orgânico de origem animal e vegetal (Rodrigues *et al.* 1991, Kern 1996, Costa 2011). Na profundidade equivalente a 80 cm, o método de análise não indicou concentração de MO.

O pH do solo no sítio TPA, apresentou valor maior do que sua área adjacente nas duas profundidades, quase em duas unidades (Tabela 03), comportamento análogo aos demais sítios arqueológicos com TPA que, em geral, apresentam valores de pH maiores do que a área circunvizinha (Pabst 1991, Kern 1996, Cunha 2009). Em relação aos demais elementos

analisados no solo do sítio Jacarequara, as concentrações estão contudentes com valores de solos antrópicos (Costa 2011, Rodrigues *et al.* 1991, Lehmann *et al.* 2003).

Tabela 03 – Análise de fertilidade do solo, área de TPA no sítio Jacarequara (TPA-JAC) e área adjacente (ADJ-JAC).

Amostra / profundidade (cm)	MO g.Kg ⁻¹	pH água	P -----mg/dm ³ -----	K	Na	Ca	Ca+Mg -----cmol _c /dm ³ -----	Al
TPA – JAC (20-30)	119,82	6,8	183	39	79	14,8	15,8	0,1
TPA - JAC (80-100)	0	6,9	162	29	28	6,0	6,5	0,1
ADJ – JAC (20-30)	20,34	4,8	5	29	7	0,4	0,7	1,7
ADJ – JAC (80-100)	0	5,0	2	29	2	0,4	0,7	1,7

Há relação positiva entre conteúdo de matéria orgânica e qualidade do solo (Miranda *et al.* 2006, Madari *et al.* 2009, Pinheiro 2012). Em relação às respectivas ADJ, as concentrações de MOS foram superiores em até seis vezes em ambos os sítios, o que pode ter contribuído com o grau de agregação entre as partículas dos solos de TPA, tornando essas áreas mais aeradas, visto que, durante a aplicação da pressão negativa, a aquisição do vácuo foi mais demorada na TPA devido à entrada de ar nos extratores. Comparando-se os dois sítios, o Jacarequara apresentou maior concentração de MO e de nutrientes quando comparado ao Jabuti.

4.1.5 Biomassa microbiana nos solos (BMS)

As concentrações de carbono da biomassa microbiana (Cbm) e nitrogênio da biomassa microbiana (Nbm) foram maiores na área de TPA do sítio Jabuti em comparação a sua ADJ (Figura 19). Sendo um indicador da qualidade do solo, a BMS, apresenta forte correlação com a MOS e quantidade de nutrientes (Wardle 1994, Graham *et al.* 1991), que na área de TPA são mais elevados. Estudos indicam que parte da matéria orgânica aderida a fração argila é procedente dos substratos dos microrganismos presentes no solo, favorecendo a imobilização da MO pela oclusão em agregados (Guggenberg & Kaiser 2003, Kaiser & Kalbitz 2012), considerando as duas áreas do sítio Jabuti, é possível observar que tal relação é pertinente a área de TPA, pois nesta, a MO, BMS e o conteúdo de argila são maiores quando comparados a ADJ.

Em geral, os valores de Cbm e Nbm são maiores nos horizontes superficiais dos solos (Perez *et al.* 2004, Coser *et al.* 2007), onde a disponibilidade de substratos orgânicos é mais

elevada. Na área de TPA, tanto Cbm quanto Nbm apresentaram concentrações superiores na profundidade referente a 80 cm, quando comparados ao perfil superficial. De acordo com a metodologia utilizada, não foi constatada a presença de MO a 80 cm de profundidade no sítio Jabuti (Tabela 02), sendo a possível causa do aumento na BMS em profundidade, entre outros fatores, o efeito de translocação, que ocorre em solos que apresentam elevação do lençol freático, ou períodos alagadiços (Andreola 1996), fenômeno observado no sítio Jabuti. O aumento do conteúdo de argila com a profundidade também é um contribuinte para a imobilização e concentração de microrganismos em subsuperfície no sítio Jabuti. Martins (2011) comenta que, as partículas de argila e a matéria orgânica que formam o complexo coloidal interagem diretamente com os microrganismos, pelo efeito de adsorção que há entre parede celular (e/ou cápsulas) dos microrganismos – cátions em solução – suporte sólido (partículas de argila e matéria orgânica).

As variações das condições do solo, na TPA do sítio Jabuti, também podem interferir na população microbiana. A modificação dos valores de pH, umidade e argila alteram consideravelmente a quantidade de fungos e bactérias presentes no solo (Ruivo *et al.* 2009, Ruivo *et al.* 2013), onde, valores próximos a neutralidade, propiciam o desenvolvimento de bactérias, enquanto que os fungos, apresentam um bom desenvolvimento em uma faixa mais ampla de pH (Alexander 1977). As condições hidromórficas, podem ter possibilitado a predominância de indivíduos anaeróbios em profundidade no Jabuti, sendo necessários maiores estudos para caracterização dos microrganismos presentes nesse sítio.

Além dos fatores citados anteriormente, a BMS depende da concentração de nutrientes no solo (Graham *et al.* 2002) e, na TPA do Jabuti, os teores de nutrientes aumentam em profundidade (Tabela 02).

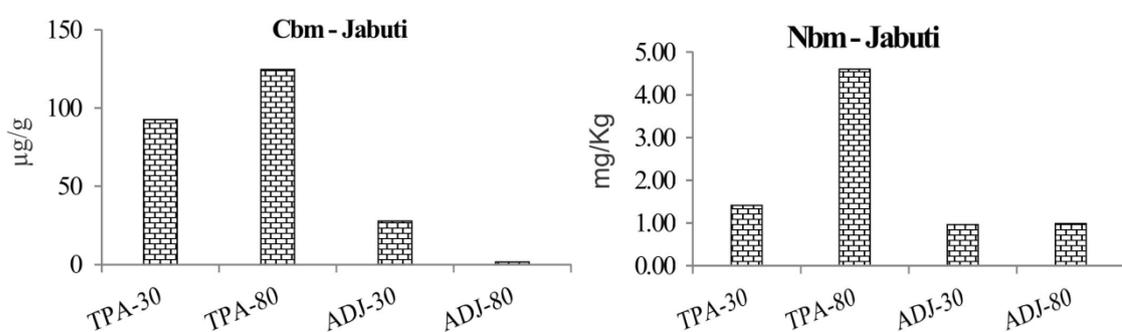


Figura 19 – Concentração de carbono e nitrogênio da biomassa microbiana nos solos de TPA e ADJ do sítio Jabuti.

No sítio arqueológico Jacarequara, semelhantemente ao que ocorre nos demais solos, os valores de Cbm são maiores nos perfis superficiais (Moreira & Malavolta 2004, Araújo & Monteiro 2007) nas duas áreas, sendo mais elevada na TPA (Figura 20). As relações positivas entre BMS, MO, nutrientes e conteúdo de argila são observadas na TPA do sítio Jacarequara a 30 cm de profundidade, o que pode ser relacionado a melhor qualidade do solo na TPA no perfil superficial.

A concentração de Nbm também é elevada na área de TPA do sítio Jacarequara a 30 cm, porém, na ADJ este parâmetro praticamente é equivalente nas duas profundidades. Anderson & Domsch (1980), observaram que dependendo do estágio de crescimento, os microrganismos diferem consideravelmente no teor de nitrogênio mais do que no teor de carbono, portanto, mínimas alterações na estrutura da BMS resultam em grandes mudanças na quantidade de Nbm dos solos. Devido à sensibilidade, para maiores esclarecimentos, seria necessário que amostragens do solo em diferentes períodos (estiagem/chuvoso), fossem realizadas na ADJ, para relacionar as variações sazonais, o desenvolvimento da BMS e Nbm.

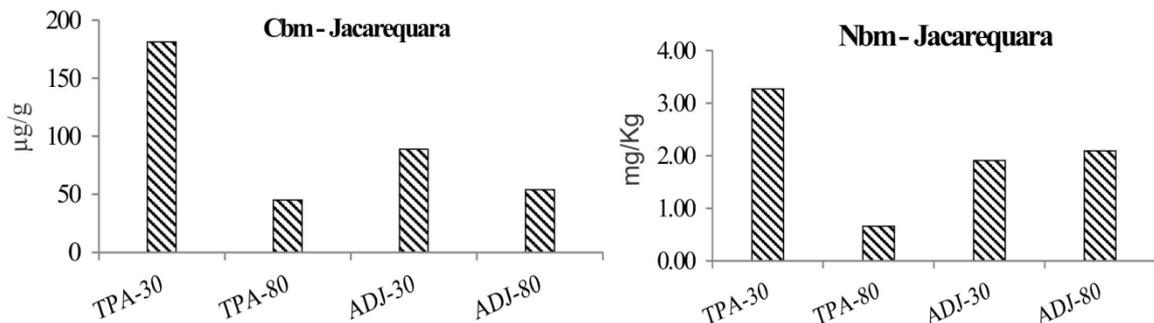


Figura 20 – Concentração de carbono e nitrogênio da biomassa microbiana nos solos de TPA e ADJ do sítio Jacarequara.

Os microrganismos contribuem consideravelmente para a persistência da fertilidade nos solos de TPA, sendo capazes de sintetizar substâncias húmicas de maneira distinta a dos microrganismos presentes nas áreas circunvizinhas (Cannavan 2007, Ruivo *et al.* 2013), participando também na melhoria da estrutura dos solos, devido a produção de substâncias que auxiliam no processo de agregação das partículas do solo (Martins 2011), fato que pode ter propiciado a aeração dos solos nas áreas de TPA dos sítios, promovendo a baixa estabilidade na obtenção do vácuo nos extratores a 30 cm de profundidade.

Em ambos os sítios, nos perfis superficiais das áreas de TPA, a relação positiva entre BMS, MO e percentual de argila são observados, sendo possível inferir a esses solos melhor qualidade quando comparados a suas respectivas ADJ. Comparando-se os sítios, os solos do

sítio Jacarequara apresentam maior tendência na estocagem e ciclagem de nutrientes do que os solos do Jabuti, indicando melhor qualidade do solo no Jacarequara quando comparado aos solos do sítio Jabuti.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE SOLO

4.2.1 Propriedades macroscópicas das soluções dos solos

Nas duas profundidades (30 e 80 cm), as soluções de solo nas áreas de TPA dos sítios Jabuti e Jacarequara, apresentaram aspecto límpido durante todo o período de coleta, enquanto que, na ADJ de ambos os sítios, a coloração da água intersticial variou de acordo com a profundidade e período de coleta (Figuras 21 e 22). Na área ADJ, a 30 cm de profundidade, é possível observar a coloração mais intensificada quando comparada a solução no perfil subsuperficial (Figura 23). Estudos indicam que a matéria orgânica dissolvida (MOD) em superfície apresenta compostos fenólicos oriundos da vegetação que, conferem coloração as soluções de solo, enquanto que, a MOD em subsuperfície é proveniente principalmente de processos metabólicos microbianos (Kaiser & Kalbitz 2012).

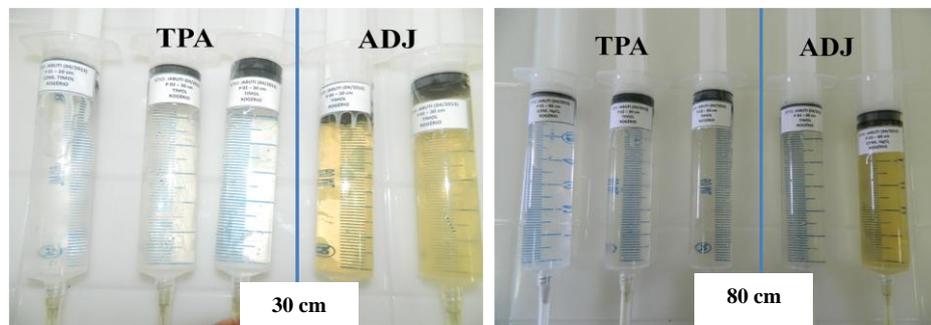


Figura 21 – Soluções de solo de TPA e ADJ do sítio arqueológico Jabuti.

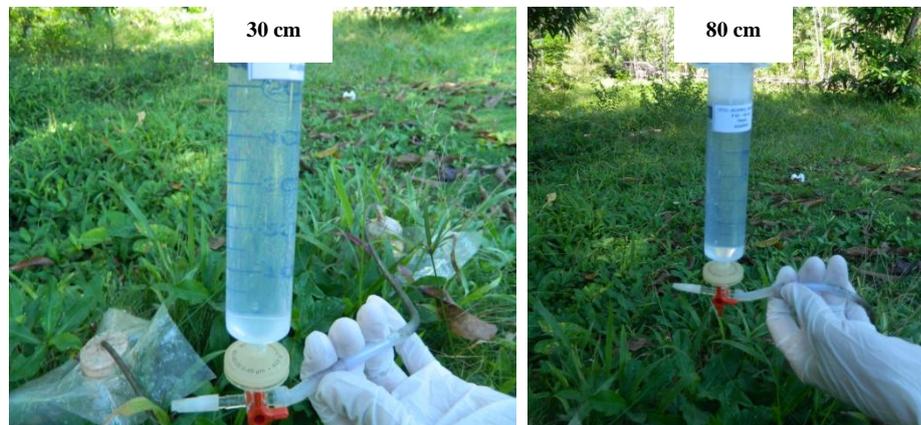


Figura 22 – Soluções de solo de TPA do sítio arqueológico Jacarequara.

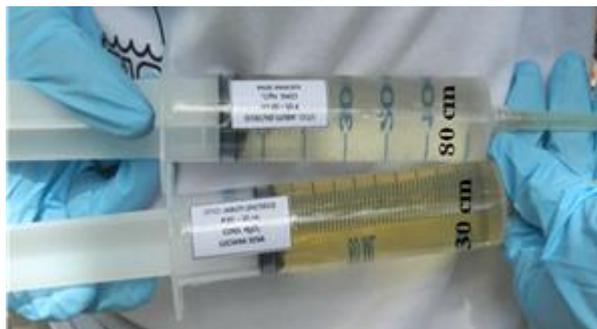


Figura 23 – Soluções de solo da área ADJ dos sítio arqueológico Jabuti em duas profundidades.

As soluções incolores, extraídas em profundidades de 30 cm e 80 nas áreas TPA dos sítios, assemelham-se a compostos com características hidrofílicas e às de tonalidades amareladas na ADJ, hidrofóbicas (Guggenberger & Kaiser 2003). Em soluções hidrofílicas, os íons mais prováveis são os provenientes de cloretos, nitratos, sulfatos, fluoretos e acetatos de metais, como de Na, K, Mg e Al, que formam soluções aquosas incolores. Já as soluções que contem compostos hidrofóbicos, são amareladas podendo apresentar íons de metais de transição, como os de Fe e Mn.

4.2.2 Parâmetros físico-químicos das soluções de solo

No sítio arqueológico Jabuti foi observado que ao longo do período de amostragem, os valores do pH das soluções de solo, refletiram na constituição do próprio solo, apresentando características ácidas. Após o primeiro mês de coleta, os valores deste parâmetro na água do solo proveniente da TPA, tenderam a aumentar, variando de 4,1 no mês de abril a 5,4 em junho no perfil superficial e; de 4,8 em abril a 5,8 em junho a 80 cm de profundidade (Figura 24). Em solos ácidos, o acréscimo do pH é atribuído ao aumento do conteúdo de água, que propicia a redução de elementos do solo, aumentando a atividade eletrônica e, consequentemente, o pH (Reddy & Patrick 1975).

Na área adjacente, o pH da solução não apresentou um padrão contínuo, a diferença entre os valores de pH foi um pouco mais ampla quando comparada a TPA (Figura 24), a 80 cm de profundidade, o primeiro mês apresentou o valor de pH que mais diferiu com o do solo, após este episódio, a variação foi crescente de 4,8 a 5,4.

Na TPA e ADJ do sítio Jabuti, o pH a 80 cm de profundidade apresentou valores levemente maiores quando comparados aos perfis superficiais, além da possível redução dos

constituintes do solo, o acréscimo nos valores do pH ao longo dos meses, também pode estar relacionado à concentração de metais alcalinos e alcalinos terrosos na solução. O arraste vertical desses elementos, durante os eventos de chuva, ocasiona o aumento do pH no perfil subjacente (Souza *et al.* 2009). Ensaio sob condições controladas da variação do nível de água em colunas de solo, apresentaram comportamento semelhante, com valores de pH um pouco mais elevados nas maiores profundidades (Rezanezhad *et al.*, 2014).

As amostras de solução de solo nas áreas de TPA e ADJ do sítio Jabuti apresentaram valores positivos de Eh (Figura 24), sendo as maiores modificações deste parâmetro, observadas na área adjacente ao sítio. Alterações no nível do lençol freático podem causar variações nas condições redox, conteúdo de água e potencial mátrio de um solo (Vorenhout *et al.* 2004).

A relação pH-Eh, manteve-se praticamente equivalente na solução de solo da TPA do Jabuti nas duas profundidades, com tênue alteração no mês de junho a 30 cm de profundidade. Considerando que as áreas TPA e ADJ foram submetidas às mesmas condições ambientais (precipitação pluviométrica, oscilação no nível do lençol freático, etc.), o potencial redox no sítio exibiu uma tendência constante quando comparada à área circunvizinha, o que pode estar relacionado a constituintes estruturais mais estáveis na TPA, visto que, a fonte de elétrons para a redução biológica é proveniente da matéria orgânica (Ponnamperuma 1972) e esta, mostrou-se mais resistente a alterações no sítio arqueológico.

Na ADJ do Jabuti, a relação pH-Eh foi inversa no perfil superficial, tal ocorrência é devida ao fato de que os parâmetros pH e Eh são interdependentes, uma vez que, a concentração de íons H^+ influencia o Eh pela participação direta nos processos de oxirredução, ou seja, ambientes oxidantes (Eh positivo e/ou elevado) apresentam baixa atividade eletrônica, concentração de H^+ considerável e pH tendendo a valores menores.

Autores sugerem que as oscilações redox em solos, promovem um efeito mais eficaz na degradação da matéria orgânica (Pulleman & Tietema, 1999), pois, com a variação da condição redox em um solo, há modificação da dinâmica biogeoquímica e microbiana dos ambientes superficiais (Blodau & Moore 2003, Pett-Ridge & Firestone 2005, Weber *et al.* 2009), a resistência na variação do Eh da solução de solo da TPA do sítio Jabuti, indica a presença de componentes orgânicos dissolvidos mais estáveis.

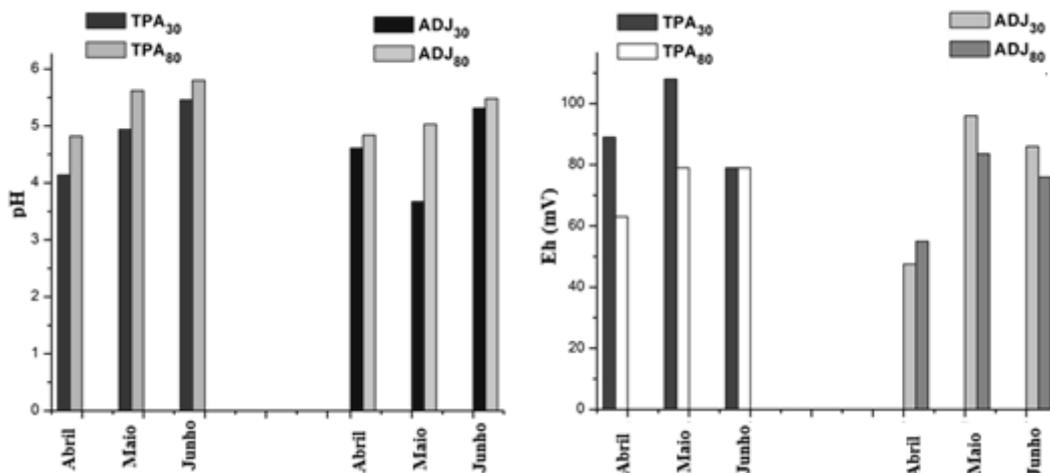


Figura 24 – Variação dos valores de pH e Eh das soluções de solo em áreas de TPA e ADJ do sítio arqueológico Jabuti.

A condutividade de uma solução aquosa a uma dada temperatura depende da concentração e tipo de íons, tais fatores determinam a força iônica, que por sua vez, influencia o coeficiente de atividade de íons presentes (Ponnamperuma, 1972). As alterações na condutividade refletem o balanço entre as reações que mobilizam (ou não) íons, ou os deslocam para movimentos mais lentos.

A 30 cm de profundidade, os valores mais expressivos da condutividade são obtidos nas amostras da área de TPA do Jabuti, que neste caso, está relacionado a sistemas mais conservadores de nutrientes (Miranda *et al.* 2006). Comparando-se os valores ao longo dos perfis, é possível observar que, em geral, a condutividade a 80 cm é maior quando comparada a de 30 cm de profundidade na TPA e ADJ do Jabuti, a concentração de íons aumenta com a profundidade pelo maior percurso de infiltração da água, propiciando a lixiviação de componentes solúveis do solo e acúmulo dos mesmos, o conteúdo de argila nesta profundidade também é um fator preponderante neste processo.

Tanto da TPA quanto na ADJ do sítio Jabuti, uma relação inversa entre pH e condutividade foi observada (Figura 25), indicando que a concentração de íons H^+ interfere de forma negativa na condutividade, que pode ser causado pela imobilização de íons presentes na solução, por precipitação, substituição e/ou outros fatores (Ponnamperuma, 1972). Ao se comparar as alterações dos parâmetros observados entre as duas áreas no Jabuti, a TPA variou menos, comportando-se como um sistema mais estável quando confrontado com a área controle, que pode ser decorrente das estruturas estáveis da matéria orgânica entre outros fatores. A característica estável da TPA encontra-se refletida nos parâmetros físico-químicos

da solução de solo do sítio. As informações obtidas a partir destes dados podem auxiliar na interpretação do comportamento físico-químico de solos antrópicos, sem a necessidade de grandes escavações nos sítios.

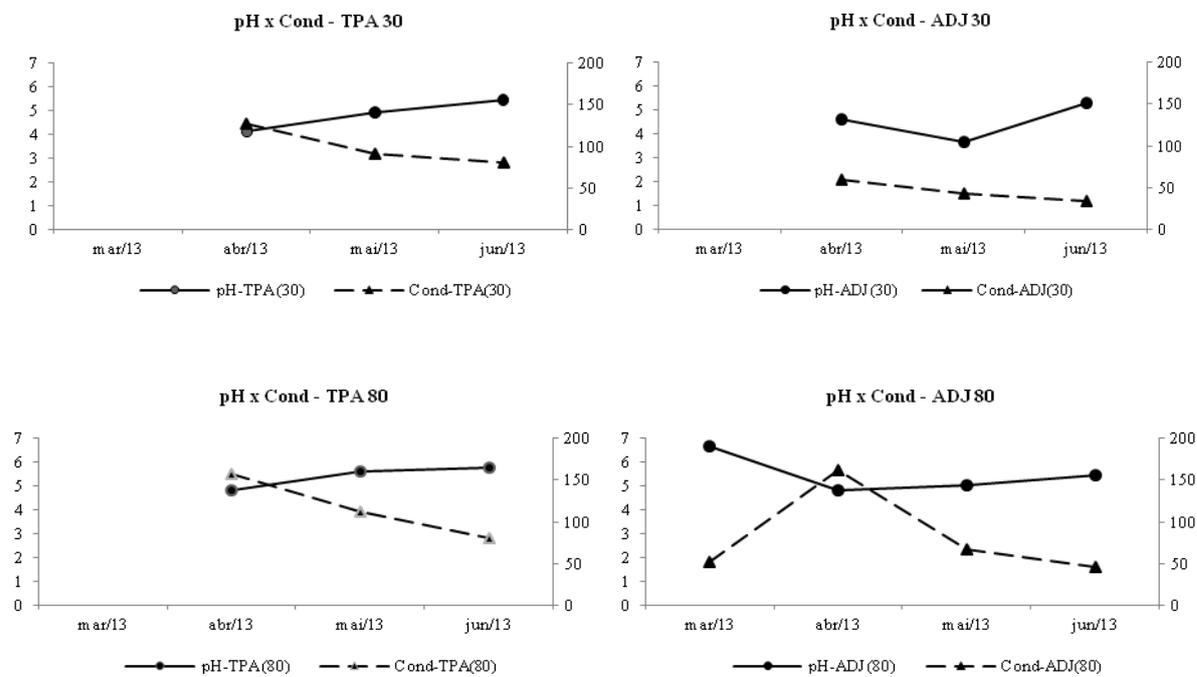


Figura 25 - Distribuição temporal e espacial da condutividade x pH em soluções de TPA do sítio Jabuti e solo ADJ.

No perfil superficial do sítio Jacarequara, os valores de pH verificados na solução de solo da TPA, são maiores em quase duas unidades quando comparados aos valores da solução proveniente da área adjacente (Figura 26), comportamento semelhante ao que ocorre com os valores de pH do solo em outra áreas de TPA, que apresentam valores, maiores do que a área circunvizinha (Pabst 1991, Cunha *et al.* 2007). A incorporação dos componentes presentes nas conchas, principalmente os compostos de cálcio, influencia para tal comportamento, devido à formação do carbonato durante a decomposição.

Em todas as amostras de solução de solo do Jacarequara, o pH apresenta um leve decréscimo com o tempo (Figura 26), com exceção as coletas realizadas no mês de junho de 2013, variações químicas e biológicas que ocorrem em solos alcalinos de acordo com a quantidade de chuvas (saturação do solo), propiciam esta alteração, a decomposição da matéria orgânica produz CO_2 , que na presença de água forma o ácido carbônico, que se

dissocia em H^+ e HCO_3^- , sendo ainda o pH influenciado pelo sistema $CaCO_3 - H_2O - CO_2$ (Ponnamperuma 1972, Baird 2002).

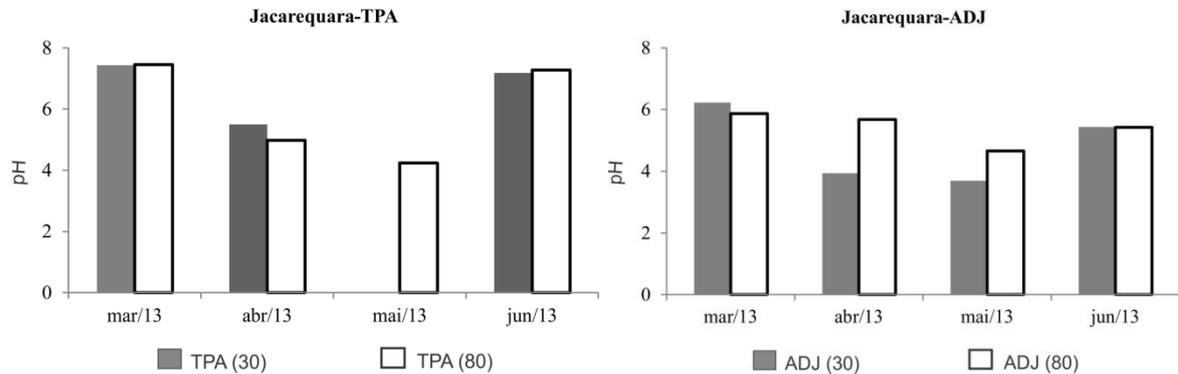


Figura 26 – Variação dos valores de pH das soluções de solo em áreas de TPA e ADJ do sítio arqueológico Jacarequara.

Nas soluções de solo da TPA e ADJ do sítio arqueológico Jacarequara ocorreu elevada variação do Eh, a 30 cm de profundidade, as amostras de solução de solo da TPA do Jacarequara, apresentaram valores que correspondem a ambientes mais oxidantes do que os da área circunvizinha, com exceção a coleta no mês de abril (Figura 27). O parâmetro Eh está relacionado com a atividade eletrônica, sendo as condições oxidantes, referentes a sistemas com menor mobilidade de elétrons, o que infere a presença de componentes orgânicos com propriedades mais estáveis em ambientes com elevados valores de Eh, visto que, a fonte de elétrons para a redução biológica é a matéria orgânica (Ponnamperuma 1972, Pulleman & Tietema, 1999).

No perfil subjacente, as variações nos valores de Eh são mais acentuadas na solução de solo da TPA do Jacarequara, chegando a resultados negativos (Figura 27). Considerando que há o fracionamento natural de componentes hidrofóbicos (maior peso molecular) nos perfis superficiais (Kalbitz *et al.* 2000), em maiores profundidades, ocorre a predominância de frações orgânicas com menor peso molecular, que favorecem a mobilização de elétrons, resultando em ambientes com características redutoras. Na área adjacente, os valores de Eh nas duas profundidades praticamente se equivalem, o que pode indicar a similaridade em relação estrutura dos componentes orgânicos.

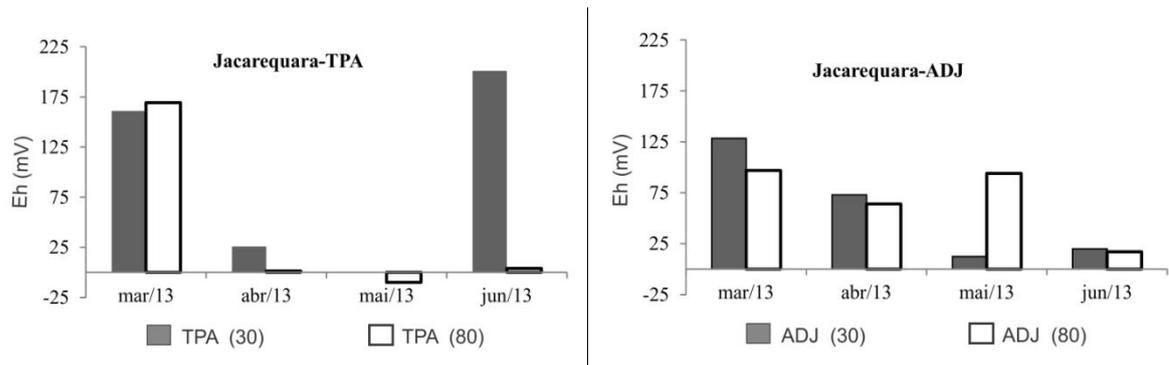


Figura 27 - Variação dos valores de Eh das soluções de solo em áreas de TPA e ADJ do sítio arqueológico Jacarequara.

No Jacarequara, os valores mais expressivos da condutividade foram obtidos nas amostras da área de TPA (Figura 28), inferindo na maior disponibilidade de íons e a um sistema mais conservador de nutrientes (Miranda *et al.* 2006) principalmente nos horizontes superiores. Valores elevados da condutividade na profundidade de 80 cm na solução da TPA e da ADJ podem ser decorrentes do percurso de infiltração da água, propiciando a lixiviação de componentes solúveis do solo e acúmulo dos íons nesta profundidade.

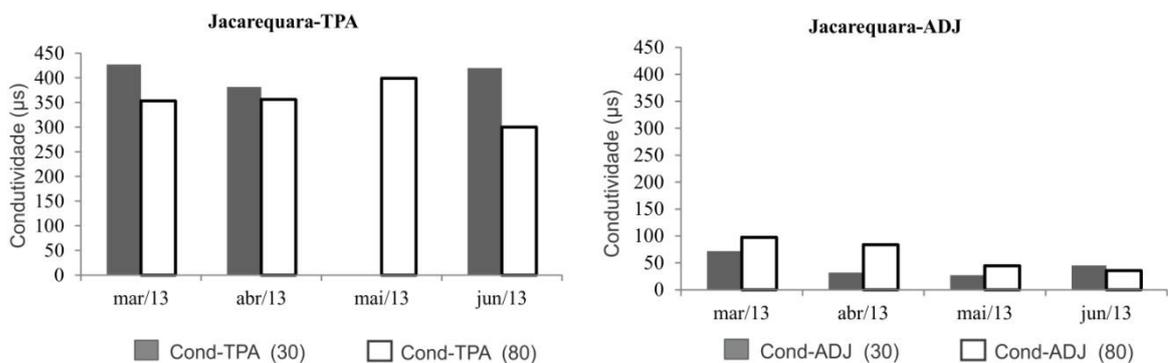


Figura 28 - Variação dos valores de condutividade (μs) das soluções de solo em áreas de TPA e ADJ do sítio arqueológico Jacarequara.

É importante ressaltar o efeito da concentração dos constituintes da água do solo ao longo de um período, sendo necessária a observação da movimentação da fase líquida. Os parâmetros analisados no início do período chuvoso (março/abril), ocorrem em direção ao gradiente vertical descendente no solo, sendo, o principal fator responsável pelo transporte, a percolação da água da chuva. Com o fim do período chuvoso, a movimentação da água ocorre no sentido ascendente, por capilaridade. A volubilidade da coluna de água associados às

variações nas condições redox conferem uma assinatura geoquímica e mineralógica no solo que sofre este processo (Trolard *et al.* 2007).

Nos sítios observados, as variáveis físico-químicas (pH, Eh e condutividade), indicam que nas áreas de TPA, as soluções de solo advindas dos perfis superficiais, contêm componentes orgânicos dissolvidos, que apresentam propriedades mais estáveis do que a ADJ.

4.2.3 Carbono total (CT), carbono inorgânico dissolvido (CID) e carbono orgânico dissolvido (COD) na solução de solo

A soma dos valores de COD e carbono inorgânico dissolvido (CID) resulta na concentração de carbono total (CT) na solução. Em todas as amostras de solução advindas do sítio Jabuti, a maior contribuição na concentração de CT é proveniente dos valores de COD.

O decréscimo da concentração de COD no perfil subjacente pode estar relacionado à decomposição da MOD por microrganismos ao longo do perfil (Bohnen *et al.*, 2005).

Os resultados de COD indicaram que, a variação na concentração de CT na solução de solo da TPA do sítio Jabuti nos períodos de estudo, não foi tão expressiva quando comparada à ADJ (Figura 29), sugerindo que, a MOD do sítio, difere com a da área adjacente, pois, a interação que ocorre entre a matéria orgânica dissolvida e o solo, depende das características específicas de ambos. Diferentes tipos de MOD apresentam mecanismos de sorção/desorção distintos, influenciando na estabilidade da matéria orgânica do solo (Marschner & Kalbitz, 2003). A alteração é proveniente do comportamento característico da MOD de cada área, assim sendo, a matéria orgânica dissolvida na solução de solo na TPA do Jabuti, pode apresentar grupos funcionais que propiciem maior afinidade ao solo por diversas interações (sorção, co-precipitação), dificultando sua liberação para o meio quando comparada a área controle (Guggenberger & Kaiser 2003).

As diferenças entre a MOD na TPA e ADJ do Jabuti, na profundidade superficial, também está evidenciada na coloração, onde, a água intersticial do solo na área adjacente, apresentou coloração amarelada (Figura 23).

A alteração da concentração de COD na área adjacente ao sítio Jabuti também está vinculada ao aumento da precipitação pluviométrica que ocorreu durante o mês de abril, ou seja, maior índice de chuvas resulta em maior quantidade de material orgânico em solução, havendo uma considerável variação entre as concentrações de CT, nos meses observados

nesta área. A concentração de CID também aumentou durante o mês de abril na solução de solo da TPA e ADJ

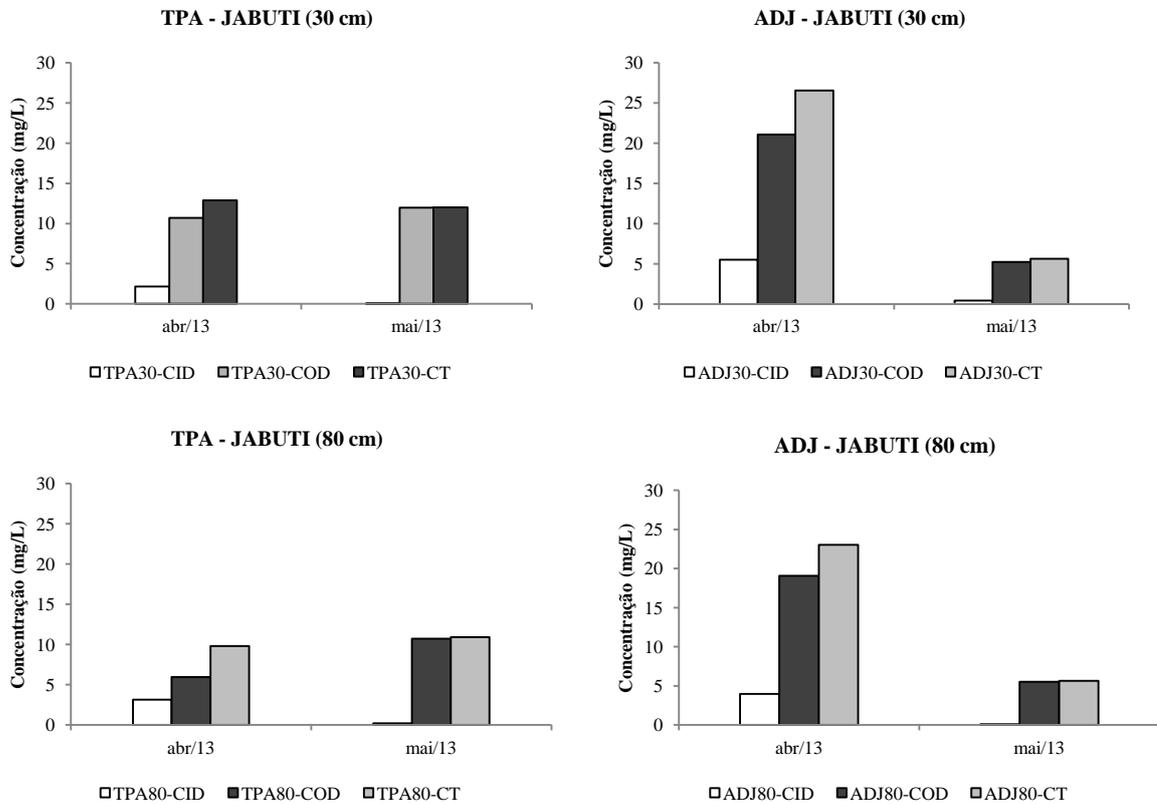


Figura 29 – Valores médios das concentrações de CT, COD e CID (mg/L) nas soluções de solo TPA e ADJ do sítio arqueológico Jabuti.

Comportamento análogo ao Jabuti, foi observado no sítio arqueológico Jacarequara em relação às concentrações de CT, COD e CID (Figura 30).

As concentrações de carbono total das soluções de solo na TPA e ADJ do Jacarequara também variaram consideravelmente, porém, no perfil superficial na área de TPA, é possível observar que houve pouca variação na concentração de carbono orgânico dissolvido, enquanto que, na área circunvizinha, essa alteração é mais acentuada, o que sugere componentes mais estáveis na solução de solo da TPA do Jacarequara. A baixa variação observada nas concentrações de carbono orgânico dissolvido pode estar relacionada ao tipo de componentes orgânicos, pois, diferentes tipos de MOD apresentam mecanismos de sorção/desorção distintos, influenciando na estabilidade da matéria orgânica do solo (Borisover *et al.* 2012, Neu 2009). Ao longo do perfil, observa-se a diminuição da concentração de carbono orgânico dissolvido com a profundidade, que pode ser atribuída à rápida adsorção da matéria orgânica

dissolvida (MOD) nas superfícies minerais e/ou também pode estar relacionado à decomposição da MOD por microrganismos ao longo do perfil (Kaiser & Zech 1998).

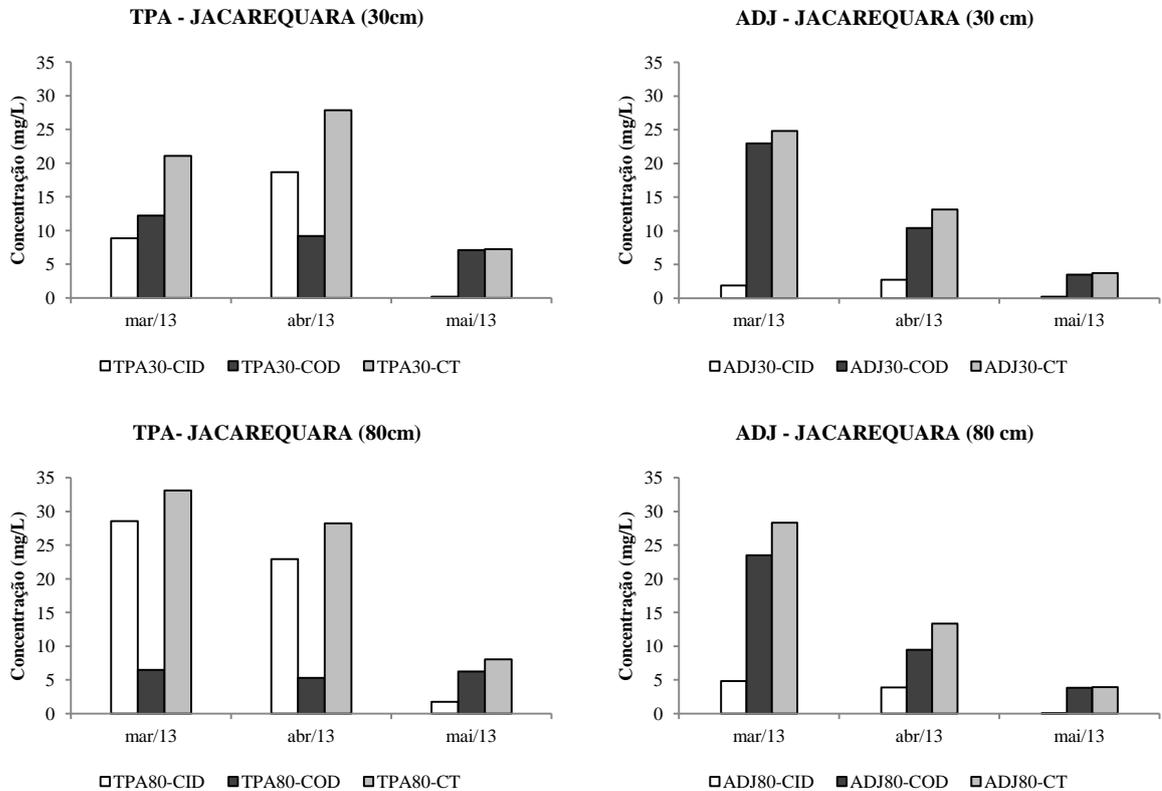


Figura 30 – Valores médios das concentrações de CT, COD e CID (mg/L) nas soluções de solo TPA e ADJ do sítio arqueológico Jacarequara.

Além da baixa variação na concentração de COD nas áreas de TPA nos sítios Jabuti e Jacarequara, o comportamento dos parâmetros físico-químicos corroboram com a afirmação de que as estruturas da MOD das áreas de TPA diferem das ADJ. Alguns trabalhos apresentam a MOD como uma possível doadora de elétrons em um sistema, interferindo nas oscilações das condições redox e, conseqüentemente, no consumo da matéria orgânica dissolvida (Zsolnay 2003). Com base nos dados obtidos, sugere-se que a estrutura da MOD é mais estável nas áreas de TPA quando comparada as áreas adjacentes, o que indica baixa atividade eletrônica e/ou maior afinidade pelos componentes do solo, conferindo a TPA dos sítios arqueológicos Jabuti e Jacarequara, propriedades que minimizam o efeito de degradação da MOD.

A estabilidade da matéria orgânica do solo de TPA (Glaser *et al.* 2003) também está refletida na concentração de COD na solução de solo das TPA que pouco alterou com o índice pluviométrico.

4.2.4 Caracterização dos compostos orgânicos dissolvidos

Os extratos obtidos no processo de extração realizado em laboratório foram submetidos às análises de FTIR e RMN ^1H , sendo estas, análises usuais na identificação de compostos orgânicos dissolvidos segundo a IHSS (*International Humic Substance Society*).

As amostras não apresentaram resultados definidos relativos a substâncias orgânicas dissolvidas em solução em ambas as análises (Figuras 31, 32 e 33). Nos espectros FTIR das soluções extraídas nas áreas TPA e ADJ dos sítios Jabuti Jacarequara, nas profundidades de 30 e 80 cm, as principais bandas de absorção correspondem a vibrações simétrica (3277 cm^{-1}), assimétrica (3490 cm^{-1}) e deformação (1665 cm^{-1}) da molécula de água, sendo as bandas de absorção, correspondentes às vibrações de estiramento OH simétrica e assimétrica, largas e de elevadas intensidade, tanto nas áreas TPA como ADJ em ambos os sítios. Há diferenciação em relação às intensidades, onde nas soluções de TPA as bandas são mais intensas.

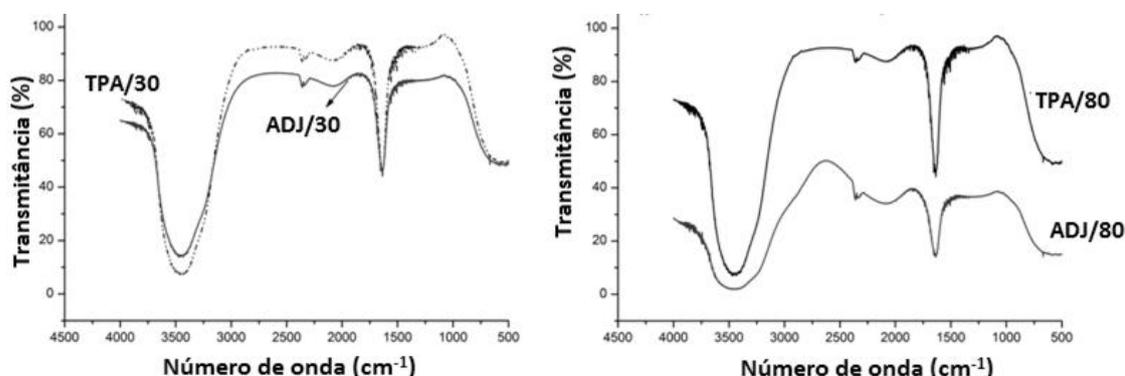


Figura 31 – Espectros de FTIR das soluções dos extratos dos solos do sítio arqueológico Jabuti.

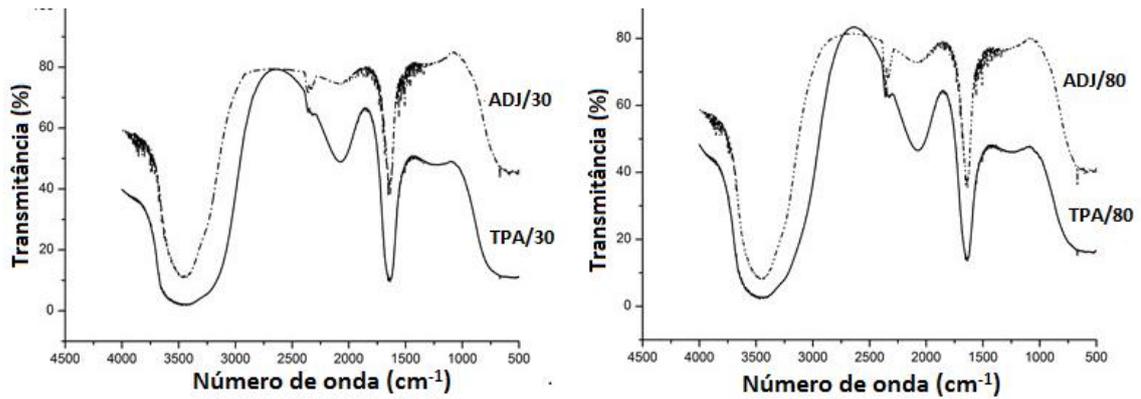


Figura 32 – Espectros de FTIR das soluções dos extratos dos solos do sítio arqueológico Jacarequara.

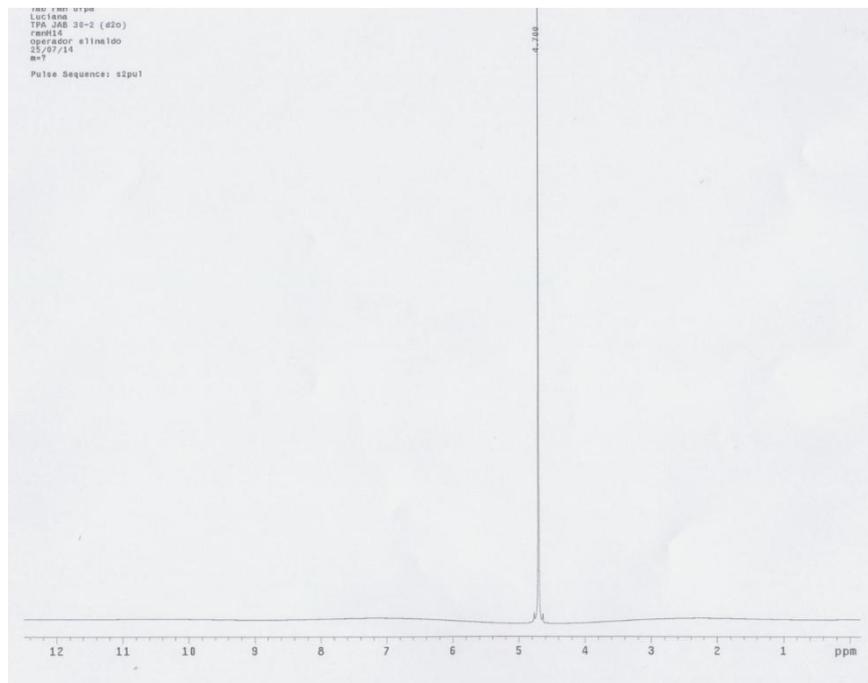


Figura 33 – Dados de RMN ^1H de extrato proveniente de TPA.

A provável causa para a inviabilidade da caracterização dos compostos orgânicos em solução é a concentração insuficiente desses componentes nos extratos. Conforme as discussões anteriores, na TPA, devido à elevada estabilidade e/ou afinidade com os componentes do solo, a liberação de MOD é pequena, o que pode ter ocasionado a baixa concentração dos constituintes orgânicos dissolvidos através do método de extração utilizado, impossibilitando a caracterização pelas metodologias de FTIR e RMN ^1H .

Em um ensaio preliminar, com a utilização de solo de TPA do sítio Jabuti, em perfil superficial, foi realizada extração em laboratório e, posterior concentração dos componentes

em solução por liofilização, onde foi possível identificar através de FTIR a presença de bandas largas podendo ser indicativo de sobreposição das bandas constituintes orgânicos, visto que, a matéria orgânica dissolvida obtida é uma mistura heterogênea (Figura 34).

No espectro, a região compreendida entre 4.000-1.500 cm^{-1} absorvem os grupos funcionais mais comuns presentes nas moléculas orgânicas, neste intervalo ocorrem vibrações moleculares conhecidas como estiramentos.

A literatura indica (Silverstein 2007) que, entre 2.700 e 3.600 cm^{-1} , bandas largas e intensas são indicativas de grupos OH de fenol e/ou álcool e/ou ácido carboxílico. Este perfil de “banda alargada” é observado na região 01 da figura 34, indicando a presença desses grupamentos, não podendo afirmar qual(s) grupo(s) específico(s) está(ão) presente(s) porque, devido a composição heterogênea do material, sobreposições de bandas podem ocorrer. O comportamento moderado da intensidade desta banda pode ser explicado pela complexação por metais ou a conversão de COOH para COO^- que tendem a reduzir a intensidade (Vance & David 1991). A presença de anéis aromáticos pode ser observada pelo estiramento CH de alquenos e/ou anéis aromáticos acima de 3.000 cm^{-1} . A banda observada em 1.030 cm^{-1} também remete a presença de álcool e/ou fenol pelo estiramento CO que ocorre nessa região. Em 1.355 cm^{-1} , nota-se banda com um leve ombro podendo ser indicativo de deformação C=O. Na região de 1.640 cm^{-1} a banda observada é referente ao estiramento C=C de alquenos e/ou anéis aromáticos. A banda em aproximadamente 910 cm^{-1} é indicativa a deformação fora do plano da ligação CH de anéis aromáticos. Na região compreendida entre 810 e 785 cm^{-1} ocorrem deformações CH características de C sp^2 (aromático polinuclear).

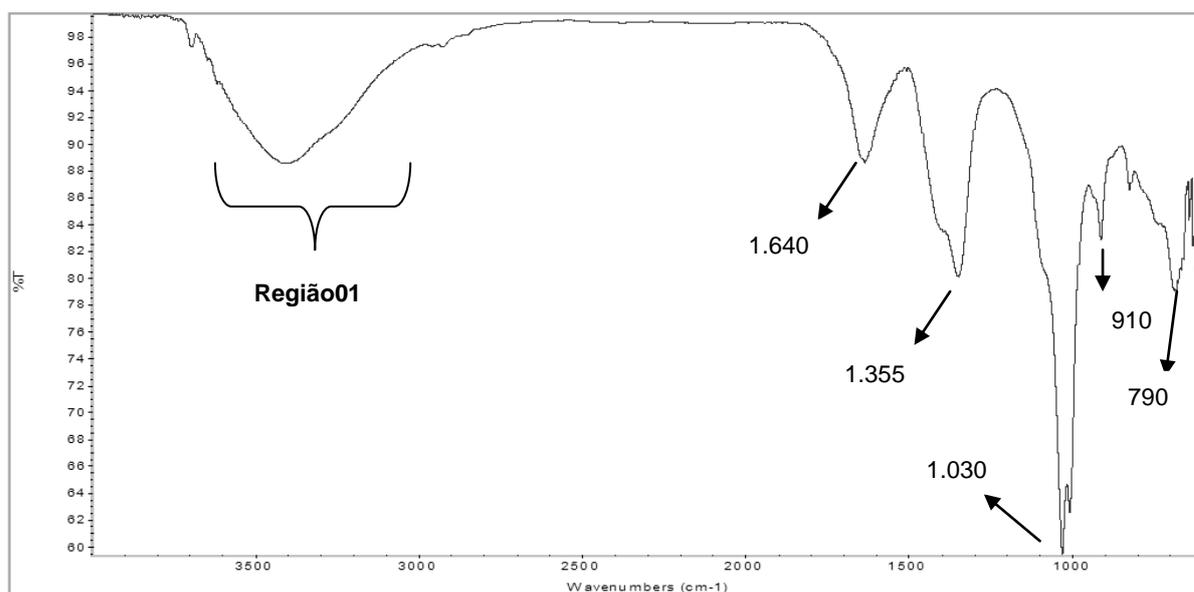


Figura 34 - Espectro FTIR de extrato aquoso de TPA do sítio arqueológico Jabuti liofilizado.

Parte do material liofilizado proveniente do extrato de TPA do sítio Jabuti foi submetido à análise de MEV-EDS, sendo observado pequenos aglomerados irregulares juntamente com estruturas alongadas finas (Figura 35), o sólido apresentou coloração negra. Com a retirada de água pelo processo de liofilização, as partículas se aproximam e, as cargas superficiais do material podem interagir resultando em pequenos aglomerados.

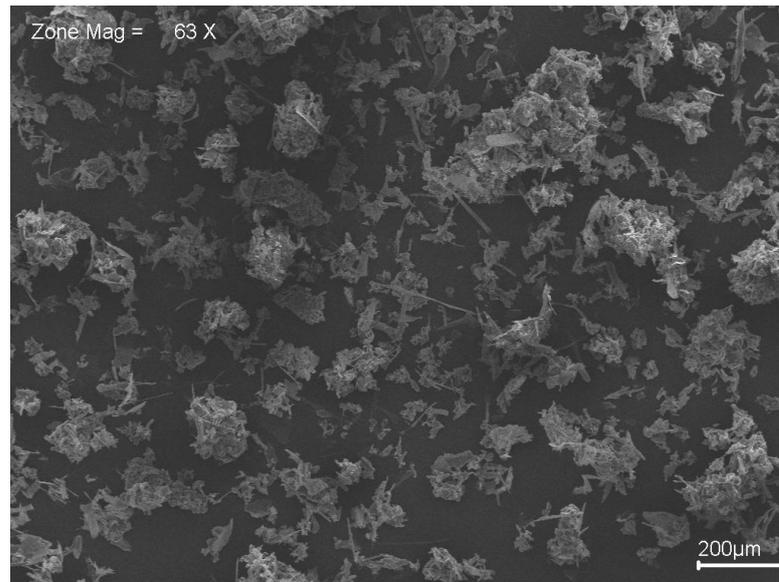


Figura 35 – Imagem de MEV de extrato liofilizado de TPA proveniente do sítio arqueológico Jabuti.

A imagem obtida pela aproximação apresenta um aglomerado constituído por formações distintas. No ponto 1 da figura 36, nota-se estrutura que se assemelha a uma “placa” com contorno de bordas visivelmente definidos, a análise de EDS indica composição química que remete a dos filossilicatos (caulinita, por exemplo), juntamente com outros elementos característicos de TPA. Não se pode afirmar que esta estrutura é proveniente de caulinita ou de outro filossilicato, ou de um organo-argilomineral, ou ainda de sais cristalizados resultantes do processo de liofilização. A literatura comenta que a MOD pode interagir com as superfícies das camadas dos argilominerais presentes no solo pela percolação entre as camadas dos filossilicatos, ocorrendo adsorção da MOD pela fase mineral (Guggenberg & Kaiser 2003).

No ponto 3 da figura 36a, observa-se uma formação que remete a uma fita, presente em outros locais do aglomerado. A análise de EDS neste ponto apresenta elevada concentração de cálcio, que em solos de TPA pode ser resultante da decomposição de restos

de ossos, cinzas, etc. As demais regiões assemelham-se a um amontoado de plaquetas de contornos irregulares.

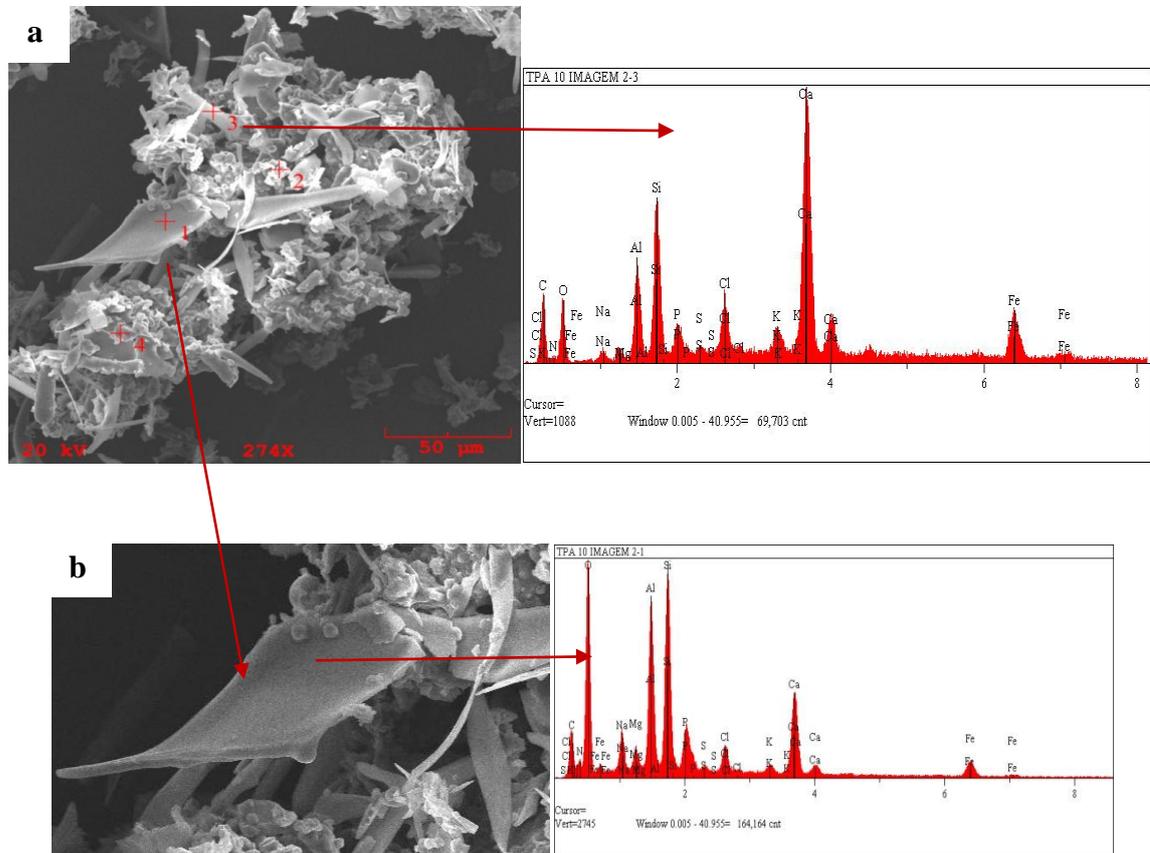


Figura 36 – Imagens de MEV de aglomerados provenientes de extratos liofilizados de área de TPA.

Na tentativa de separar as frações hidrofílicas e hidrofóbicas das soluções de solo das áreas de TPA e suas respectivas ADJ, a metodologia descrita pela IHSS (*International Humic Substance Society*), para o fracionamento foi aplicada a amostras de ambos os sítios. Visivelmente, a resina XAD-8 não adquiria coloração ao ser percolada pela solução de solo dos sítios, enquanto que as soluções das ADJ, escureciam a resina, indicando a interação desta com as substâncias orgânicas dissolvidas nas soluções de solo. Como foi comentado durante as discussões dessa pesquisa, a elevada estabilidade dos compostos orgânicos presentes na TPA, ocasionam a baixa disponibilidade dos constituintes orgânicos em solução, o que impossibilitou o fracionamento e posterior caracterização.

Glaser *et al.* (2003), comentam que o produto final da oxidação do carbono pirogênico, o ácido melítico, propicia grupos carboxílicos que aumentam a capacidade de retenção de nutrientes, considerando que tal processo, ocorre em meio aquoso (Kaiser & Zech

1998), a identificação dos compostos orgânicos dissolvidos em áreas de TPA auxiliaria na elucidação dos processos de ciclagem de nutrientes e mecanismo de sorção da MO pela fase mineral do solo. De acordo com os resultados observados no presente trabalho, para pesquisas futuras que objetivem a caracterização de compostos dissolvidos em TPA, sugere-se a implantação de extratores de solução em maior quantidade, para a aquisição de solução de solo suficiente que possibilite a caracterização dos compostos orgânicos solúveis (pelo menos dois litros), ou ainda, a concentração das soluções obtidas por metodologias que não interfiram na estrutura da MOD.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os parâmetros adotados neste estudo para a verificação da estabilidade da MOS em TPA foram satisfatórios, indicando relação entre a solução de solo, fracionamento granulométrico e biomassa microbiana, com as propriedades conservativas e fertilidade dos solos de TPA.

Observações iniciais tais como dificuldade na obtenção do vácuo e coloração das soluções, indicaram similaridade entre os sítios de TPA Jabuti e Jacarequara, onde a coloração das soluções de solo nos sítios, obteve aspecto translúcido em todas as coletas, enquanto que, nas áreas adjacentes, a cor da solução, variou em tonalidades de amarelo de acordo com a precipitação pluviométrica.

Nos solos de TPA, em ambos os sítios, a relação positiva entre matéria orgânica do solo, conteúdo de argila, biomassa microbiana e nutrientes, indicaram que as áreas de TPA apresentam maior tendência em estocagem e ciclagem de nutrientes, sendo o sítio Jacarequara a área que mais sobressaiu nesses critérios.

Na solução de solo do sítio Jacarequara, os parâmetros físico-químicos, apontam que nesta área, a disponibilidade de nutrientes é maior e, os componentes orgânicos dissolvidos são mais resistentes à degradação quando comparado à área adjacente. Na área adjacente ao Jacarequara, os valores de Eh nas duas profundidades praticamente se equivalem, o que pode indicar a similaridade estrutural dos componentes orgânicos. Menor disponibilidade e poucas variações nas concentrações de COD na água intersticial do sítio Jacarequara, corroboram com o indicativo de componentes mais estáveis na solução de solo da TPA, sendo a interação: MOD - Ca - minerais do solo, um possível fator auxiliar, responsável pela estabilidade da matéria orgânica neste sítio.

No sítio Jabuti, os eventos de gleização podem influenciar no aumento das concentrações de biomassa microbiana em profundidade, sendo necessários maiores estudos para indicar os fatores que influenciam tal comportamento.

Ao longo do período de amostragem no sítio Jabuti, os valores do pH da água intersticial, refletiram na constituição do solo, apresentando características ácidas, tendendo a aumentar ao longo do tempo. Os valores mais expressivos da condutividade são obtidos nas amostras da área de TPA, que neste caso, pode ser relacionada à concentração de íons em solução e, conseqüentemente, a disponibilidade de nutrientes.

As amostras de solução de solo nas duas áreas do sítio Jabuti apresentaram valores positivos de Eh, sendo as maiores modificações deste parâmetro, observadas na área adjacente ao sítio, o que pode estar relacionado a constituintes estruturais mais estáveis na TPA.

As baixas variações nas concentrações de COD no sítio Jabuti, em comparação a sua área adjacente sugerem que a estrutura da MOD na TPA seja mais estável quando comparada a área adjacente, devido a pouca variação no potencial redox, o que indica baixa atividade eletrônica, conferindo ao sítio arqueológico, propriedades que minimizam a oscilação redox, diminuindo o efeito de degradação da MOD.

Entre as áreas, as TPA comportam-se como sistemas mais estáveis quando comparados às adjacências e, entre os sítios, o Jacarequara evidenciou maior disponibilidade de íons do que o sítio Jabuti.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afonso M. C. & DeBlasis P. 1994. Aspectos de formação de um grande sambaqui: alguns indicadores em Espinheiros II, Joinville. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, **4**: 21-30.
- Aiken G. R. 1988. A critical evaluation of the use of macroporous resins for the isolation of aquatic humic substances. *In: Frimmel F. H., Christman R. F., (Ed) Humic substances and their role in the environment*. New York, John Wiley & Sons. 27p.
- Alexander M. 1977. Introduction to soil microbiology. New York, John Wiley. 472p.
- Anderson J.P.E. & Domsch, K.H. 1980. Quantities of plant nutrients in the microbial biomass of selected soils. *Soil Science*, **130**: 211-216.
- Andreola, F. 1996. Propriedades físicas e químicas do solo e produção de feijão e de milho em uma terra roxa estruturada em resposta à cobertura vegetal de inverno e à adubação orgânica e mineral. Tese de doutorado. Universidade Federal de Viçosa, 103p.
- Araújo A. S. F. & Monteiro R. T. R. 2007. Indicadores biológicos de qualidade do solo. *Bioscience Journal*, **23(3)**: 66-75.
- Campbell D.J., Kinniburgh, D.G., Beckett P.H.T. 1989. The soil solution chemistry of some oxfordshire soils: temporal and spatial variability. *Journal. Soil Science*, **40**: 321-339.
- Baird C. 2002. (Eds) Química Ambiental. 2 ed. Porto Alegre. Bookman.
- Baldock J. A. & Skjemstad J. O. 2000. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Organic Geochemistry*, **31**: 679-710.
- Balota E. L., Colozzi-Filho A., Andrade D. S., Hungria M. 1998. Biomassa microbiana e sua atividade em solos sob diferentes sistemas de preparo e sucessão de culturas. *Revista Brasileira de Ciência de Solos*, **22**: 641-649.
- Bandeira D. R. 1992. Mudança de estratégia de subsistência. O sambaqui Enseada II – um estudo de caso. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Barreto P. A. B., Gama-Rodrigues E. F., Gama-Rodrigues A. C., Barros N. F., Fonseca S. 2008. Atividade microbiana, carbono e nitrogênio da biomassa microbiana em plantações de eucalipto, em seqüência de idades. *Revista Brasileira de Ciência de Solos*, **32**: 611-619.
- Basile-Doelsch I., Amundson R., Stone W. E. E., Borschneck D., Bottero J. Y., Moustier T., Masin F., Colin F. 2007. Mineral control of carbon pools in a volcanic soil horizon. *Geoderma*, **137**: 477-489.
- Benites V. M., Mendonça E. S., Schaefer C. E. G. R., Novotny E. H., Reis E. L., Ker J. C. 2005. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. *Geoderma*, **127**: 104-113.

- Blanco F. F.(Eds.) 2006. Manual de construção e utilização de extratores de cápsula porosa para obtenção da solução do solo, Teresina: Embrapa Meio – Norte, 18 p.
- Blanco F. F., Folegatti M. V., Henrique Neto D. 2008. Doses de N e K no tomateiro sob estresse salino: I. Concentração de nutrientes no solo e na planta. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 12: 26-33.
- Blodau C. & Moore T.R. 2003. Micro-scale CO₂ and CH₄ dynamics in a peat soil during a water fluctuation and sulfate pulse. *Soil Biology Biochemistry*, 35: 535-547.
- Blume H. P., Brummer G. W., Horn R., Kandeler E., Kogel-Knabner I., Kretschmar R., Stahr K., Wilke, B. M. (Eds.) 2010. Lehrbuch der Bodenkunde, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 578 p.
- Bohnen H., Silva L. S., Macedo V. R. M., Marcolin E. R. 2005. Ácidos orgânicos na solução de um Gleissolo sob diferentes sistemas de cultivo com arroz irrigado. *Revista Brasileira de Ciência de Solo*, 29: 475-480.
- Borisover M, Lordian A., Levy G. J. 2012. Water-extractable soil organic matter characterization by chromophoric indicators: effects of soil type and irrigation water quality. *Geoderma*, (179-180): 28-37.
- Brodowski S., John B., Flessa H., Amelung W. 2006. Aggregate-occluded black carbon in soli. *European Journal of Soil Science*, 57, p.: 539-546.
- Brookes P. C., Powlson D. S., Jendinson D. S. 1982. Measurement of microbial biomass phosphorus in soil. *Soil Biology Biochemistry*, 14: 319-326.
- Camargo F. A. O., Santos G. A., Zonta E. 1999. Alterações eletroquímicas em solos inundados. *Ciência Rural*, 29: 171-180.
- Cannavan F. S. 2007. Diversidade das comunidades bacterianas em solos de Terra Preta Antropogênica da Amazônia Central e Oriental. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo-Piracicaba.
- Castilho P. V. & Simões-Lopes P. C. 2001. Zooarqueologia dos mamíferos aquáticos e semi-aquáticos da Ilha de Santa Catarina, sul do Brasil. *Revista brasileira de Zoologia*, 18 (3), p.: 719 – 727.
- Chateigner D., Hedegaard C., Wenk H. R. 2000. Mollusc shell microstructures and cristallographic textures. *Journal of structural geology*, 22: 1723-1735.
- Chowdhury N., Marschner P., Burns R. G. 2011. Soil microbial activity and community composition: Impact of changes in matric and osmotic potential. *Soil Biology & Biochemistry*, 43: 1229-1236.
- Christensen B.T. 1992. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Advances in Agronomy*, 20: 1-90.

- Conceição A. T. 1999. Subsídios para um estudo da história do município de Barcarena, Secretaria municipal de cultura e desporto, Departamento de patrimônio histórico.
- Coser T. R., Ramos M. L. G, Amabile R. F., Ribeiro Jr W. Q. 2007. Nitrogênio da biomassa microbiana em solo de Cerrado com aplicação de fertilizante nitrogenado. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. **42(3)**: 399-406.
- Costa A. R. 2011. Formas de fósforo do solo em sítios de terra preta arqueológica na Amazônia Oriental. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural da Amazônia 116 p.
- Costa J. A., Costa M. L., Kern D. C. 2013. Analysis of the spatial distribution of geochemical signatures for the identification of prehistoric settlement patterns in ADE and TMA sites in the lower Amazon Basin. *Journal of Archaeological Science*, **40**: 2771-2782.
- Cunha, T. J. F., Madari B. E., Benite V. M., Canellas L. P., Novotny E. H., Moutta R. O., Trompowski P. M., Santos G. A. 2007. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte A antrópico da Amazônia (Terra Preta). *Acta Amazônica*. **37 (1)**, p. 91-98.
- Cunha T. J. F., Novotny E. H., Madari B. E., Martin-Neto L., Rezende M. O. O., Canelas L. P., Benites V. M. 2009. Spectroscopy characterization of humic acids isolated from Amazonian Dark Earth Soils (terra preta de índio). *In Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision* (Eds.). Springer, Berlin, p.: 363–372.
- DeBlasis P., Kneip A., Scheel-Ybert R., Giannini P. C., Gaspar M. D. 2007. Sambaquis e paisagem, dinâmica natural e arqueologia regional no litoral sul do Brasil. *Arqueologia Sul-americana*, **3 (1)**: 29-61.
- De Luca T.H. 1998. Relationship of 0,5 M K₂SO₄ extractable anthronereactive carbon to indices of microbial activity in forest soils. *Soil Biology and Biochemistry*, **30**, p.:1293-1299.
- De Masi M. A. 2001. Pescadores coletores da Costa Sul do Brasil. *In Pesquisas Antropologia nº 57*, Instituto Anchieta de Pesquisas-UNISINOS, São Leopoldo, Rio Grande do Sul.
- Eden M. J., Bray W., Herrera L., McEwan. 1984. Terra preta soils and their archaeological context in the Caqueta basin of southeast Colombia. *American Antiquity*, **49**: 125-140.
- Elkhatib E. A., Bennett O. L., Baligar V. C., Wright R. J. 1986. A centrifuge method for obtaining soil solution using an immiscible liquid. *Soil Science Society of American Journal*, **50**: 297-299.
- Empresa brasileira de pesquisa agropecuária -EMBRAPA. 2006. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília. 2 ed. 286p.
- Empresa brasileira de pesquisa agropecuária -EMBRAPA. 1997. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de solos. 2ed. 212 p.

- Eusterhues K., Rumpel C., Kleber M., Kogel-Knabner I. 2003. Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. *Organic Geochemistry*, **34**: 1591-1600.
- Falesi I. C. 1972. O estado atual dos conhecimentos sobre os solos da Amazônia brasileira. In Instituto de pesquisa agropecuária do Norte, Zoneamento agrícola da Amazônia, IPEAN, Boletim técnico 54, p: 17-67.
- Fernández-Sanjurjo M. J., Álvarez E., Vega V. F., Garcia-Rodeja E. 1998. Chemistry of soil solutions under different kinds of vegetation in the vicinity of a thermal power station. *Environmental Pollution* **101**: 131-142.
- Franco E. C. 1962. As “Terras Pretas” do Planalto de Santarém. *Revista da Sociedade dos Agrônomos e Veterinários do Para*, **8**: 17–21.
- Frimmel F. H. 1992. Investigations of metal complexation by polarography and fluorescence spectroscopy. In: Matthes G. (eds) *Progress in hydrogeochemistry*. Berlin: Springer. p.: 61-65.
- Garcia-Rodeja E., Fernandez-Sanjurjo M.J., Vega V.F., Muiioz, J.C., 1996. Sulphur status in soils subjected to high inputs of atmospheric sulphate in the river Sor watershed Galicia, NW Spain. Abstracts ESSC Second International Congress, Freising, Germany, p. 60.
- Gaspar M. D. 1996. Datações, construção de sambaquis e identidade social dos pescadores, coletores e caçadores. Anais da VIII Reunião Científica da Sociedade de Arqueologia Brasileira. Porto Alegre. p. 337-398.
- Gaspar M. D. (Eds.) 2000. Sambaqui: arqueologia do litoral brasileiro. Rio de Janeiro, 1ª.ed. Jorge Zahar Editora, 85 p.
- Gaspar M. D., Tenório M. C., Buarque A., Barbosa-Guimarães M., Oliveira J. C., Scheel-Ybert R. 2004. Histórico e principais resultados do projeto de investigação: o aproveitamento ambiental das populações pré-históricas do Rio de Janeiro. Arquivos do Museu Nacional, Rio de Janeiro, **62** (2): 103-129.
- Gangloff S., Stille P., Pierret M. C., Weber T., Chabaux F. 2014. Characterization and evolution of dissolved organic matter in acidic forest soil and its impact on the mobility of major and trace elements (case of the Strengbach watershed). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **130**: 21-41.
- Glaser B. 1999. Eigenschaften und Stabilität des Humuskörpers der Indianerschwarzerden Amazoniens. PhD thesis, University of Bayreuth, Germany, Bayreuther Bodenkundliche Berichte 68, 196 p.
- Glaser, B., Balashov E., Haumaier L., Guggenberger G., Zech W. 2000. Black Carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. *Organic geochemistry*, **31**: 669-678.
- Glaser B., Haumaier L., Guggenberger G., Zech W. 1998. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. *Organic Geochemistry*, **29**, p.: 811-819.

- Glaser B., Haumaier L., Guggenberger G., Zech W. 2001. The “terra preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, **88** (1): 37–41.
- Glaser B., Guggenberger G., Zech W., Rivo M. L. 2003. Soil organic matter stability in Amazonian Dark Earths. *In: Lehmann J., Kern D. C., Glaser B., Woods W. I. Amazonian Dark Earths. Origin, properties and management* (Eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p.: 141-158.
- Glaser B. 2007. Prehistorically modified soils of Central Amazonia: a model for sustainable agriculture in the 21st century. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*: **362**(B): 187–196.
- Glaser B. & Birk J. J. 2012. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **82**: 39–51.
- Gloaguen T. V., Pereira F. A. C., Gonçalves R. A. B., Paz V. S. 2009. Composição química da solução do solo nas diferentes classes de poros do solo. *Revista Brasileira de Ciência de Solo*, **33**: 1105-1113.
- Gonzalez, M. M. B., Amenomori, S. N. 2003. Osteologia e Utilização de Dentes de Tubarão-branco, *Carcharodon carcharias* (Linnaeus, 1758) (Elasmobranchii, Lamnidae) em Sambaquis do Estado de São Paulo. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo*, **13**, p.: 25-37.
- Gonzalez-Erico E., Kamprath E.J., Naderma G.C., Soares W.V. 1979. Effect of Depth of Lime Incorporation on the Growth of Corn on an Oxisol of Central Brazil. *Soil Science Society of America Journal*, **43**: 1155-1158.
- Graham M. H., Haynes R. J., Meyer J. H. 2002. Soil organic matter content and quality: effects of fertilizer applications, burning and trash retention on a long-term sugarcane experiment in South Africa. *Soil Biology and Biochemistry*, **34**, p.93-102.
- Gregorich E. G., Liang B. C., Drury C. F., Mackenzie A. F., McGill W. B. 2000. Elucidation of the source and turnover of water soluble and microbial biomass carbon in agricultural soils. *Soil Biology and Biochemistry*. **32**(5). p.: 581-587.
- Guggenberger G. & Kaiser K. 2003. Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. *Geoderma*, **113**: 293-310.
- Heckman K., Welty-Bernard A., Rasmussen C., Schwartz E. 2009. Geologic controls of soil carbon cycling and microbial dynamics in temperate conifer forests. *Chemical Geology*, **267**: 12-23.
- Hilbert P. (Eds) 1968. Archäologische Untersuchungen am mittleren Amazonas. *In Marburger Studien zur Völkerkunde*, v 1, Verlag Dietrich Reimer, Berlin.
- Islam K.R. & Weil R. R. 1998. Microwave irradiation of soil for routine measurement of microbial biomass carbon. *Biology and Fertility of Soils*, **27**: 408-416.

- Jenkinson D. S. & Ladd M. J. 1981. Microbial biomass in soil: measurement. *In* Paul E. A., Ladd M. J. (Eds) *Soil Biochemistry*. New York: Marcel Dekker, v. 5, p.: 415-471.
- Kahle M., Kleber M., Jahn R. 2004. Retention of dissolved organic matter by phyllosilicate and soil clay fraction in relation to mineral properties. *Organic Geochemistry*, **35**: 269-276.
- Kaiser K., Guggenberger G., Haumaier L., Zech W. 1997. Dissolved organic matter sorption on subsoils and minerals studied by ¹³C-NMR and DRIFT spectroscopy. *European Journal of Soil Science*, **48**: 301-310.
- Kaiser K. & Kalbitz K. 2012. Cycling downwards e dissolved organic matter in soils. *Soil Biology & Biochemistry*, **52**: 29-32.
- Kaiser K. & Zech W. 1998. Soil dissolved organic matter sorption as influenced by organic and sesquioxide coatings and sorbed sulfate. *Soil Science Society of America Journal*, **62**: 129-136.
- Kaiser K., Mikutta R., Guggenberger G. 2007. Increased stability of organic matter sorbed to ferrihydrite and goethite on aging. *Soil Science Society of America Journal*, **71** (3): 711-719.
- Kalbitz K., Solinge, S., Park J.-H., Michalzik B., Matzner E. 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil science*, **165** (4): 277-304.
- Kämpf N., Woods W. I., Sombroek W., Kern D. C., Cunha T. J. F. 2003. Classification of Amazonian Dark Earths and other ancient anthropic soils. *In*: Lehmann J., Kern, D.C., Glaser, B. & Woods, W.I. (eds). *Amazonian dark earths: origin, properties, management*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 4, p.: 77-102.
- Kämpf N. & Kern D.C. 2005. O solo como registro da ocupação humana pré-histórica na Amazônia. *In*: *Trópicos em ciência do solo*, v. 4, viçosa, MG: Sociedade brasileira de ciência do solo.
- Kern D. C. 1996. Geoquímica e pedogeoquímica de sítios arqueológicos com terra preta na floresta nacional de Caxiuanã (Portel-Pa). Tese de Doutorado. Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 124p.
- Kern D. C, Costa F. A., Frazão F. J., Costa M. L. 2002. Mudanças ambientais decorrentes da ocupação humana pretérita no litoral paraense. . *In*: VI ECOLAB 2002, Belém.
- Kern D. C., Kämpf N., Woods W. I., Denevan W. M., Costa M.L., Frazão S. J. L. 2009. As terras pretas de índio da Amazônia – evolução do conhecimento em terra preta de índio. *In*: Teixeira W. G., Kern D. C., Madari B. E., Lima H. N., Woods W. (eds). *As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas*. Manaus-AM EMBRAPA Amazônia Ocidental, p.: 72-81.
- Kiehl E. J. (Eds). 1979. *Manual de edafologia relações solo planta*. Editora agrônômica CERES, São Paulo, 264 p.

- Klökler D. M. 2001. Construindo ou deixando um sambaqui? Análise de sedimento de um sambaqui do litoral meridional brasileiro - Processos formativos região de Laguna SC. Dissertação de Mestrado, Museu de arqueologia e etnologia.
- Kögel-Knabner I., Guggenberg G., Kleber M., Kandeler E., Kalbitz K., Schew S., Eusterhues K., Leinweber P. 2008. Organo-mineral associations in temperate soils: integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry. *Journal plant nutrition. Soil science*, **171**: 61-82.
- Kumada K. 1965. Studies on the colour of humic acids, part 1. On the concepts of humic substances and humification. *Soil Science Plant nutrition*, **11**: 11-16.
- Leenheer J. A. & Croué J. P. 2003. Characterizing dissolved aquatic organic matter. *Environmental Science & Tecnology*, **1**: 19 - 26.
- Leenheer J. A. 2001. Design of a comprehensive isolation and characterization scheme for organic matter in water. In *Elegant analytical chemistry applied to environmental problems – A practical symposium. American Chemical Society*, **41 (1)**: 845-850.
- Lehmann J., Silva J. P., Steiner C., Nehls T., Zech W., Glaser B. 2003. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil*, **249 (2)**: 343-357.
- Liang B., Lehmann J., Solomon D., Sohi S., Thies J. E., Skjemstas J. O., Luiza F. J., Mark H., Engelhard M.H., Neves E. G., Wirrick S. 2008. Stability of biomass-derived black carbon in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, p.: 6069–6078.
- Lopes E. L. N., Fernandes A. R., Grimaldi C., Ruivo M. L. P., Rodrigues T. E., Sarrazin M. 2006. Características químicas de um gleissolo sob diferentes sistemas de uso, nas margens do rio Guamá, Belém, Pará. *Boletim Museu Paraense Emílio Goeldi – Ciências Naturais*, Belém, **1(1)**, p. 127-137.
- Luchese E. B., Favero L. O. B., Lenzi E. 2001. A matéria orgânica nos solos. In: *Fundamentos da química do solo*. Rio de Janeiro. p.:36-45.
- Lützow M., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Flessa H., Guggenberger G., Matzner E., Marschner B. 2007. SOM fractionation methods: Relevance to functional pool and to stabilization mechanisms. *Soil Biology & Biochemistry*, **39**: 2183–2207.
- McDonald S., Bishop A. G., Prenzler P. D., Robards K. 2004. Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Analytical Chemical Acta*, **527**, p.: 105-124.
- Madari B. E., Cunha T. J. F., Novotny E. H., Milori D. M. B. P., Martins Neto L., Benites V. M., Coelho M. R., Santos G. A. 2009. Matéria orgânica dos solos antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): suas características e papel na sustentabilidade da fertilidade do solo. In: Teixeira W. G., Kern D. C., Madari B. E., Lima H. N., Woods W. (eds). *As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas*. Manaus-AM EMBRAPA Amazônia Ocidental. p.:172 – 188.

- Marques J. D. O., Luizão F. J., Teixeira W. G., Ferreira S. J. 2012. Variações do carbono orgânico dissolvido e de atributos físicos do solo sob diferentes sistemas de uso da terra na Amazônia Central. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **36**, p.: 611-622.
- Martin Neto L., Vaz C. M. P., Crestana S. 2007. Instrumentação avançada em ciência do solo. Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos SP. 13 p.
- Martins M. A. 2011. Microbiologia do solo. Laboratório de solos UENF. 25p.
- Marschner B. & Kalbitz K. 2003. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. *Geoderma*, **113**, p.:211-235.
- McCarthy J. F., Gu B., Liang L., Maspla J., Williams T. M., Yeh T. C. J. 1996. Field tracer tests on the mobility of natural organic matter in a sandy aquifer. *Water Resources Research*, **32** (5): 1223-1238.
- McDowell W. H. 2003. Dissolved organic matter in soils-future directions and unanswered questions. *Geoderma*, **113**, p.: 179-186.
- Miranda J., Costa L. M., Ruiz H. A, Einloft R. 2006. Composição química da solução de solo sob diferentes coberturas vegetais e análise de carbono orgânico solúvel no deflúvio de pequenos cursos de água. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **30**, p.: 633-647.
- Moreira A. & Malavolta E. 2002. Variação das propriedades químicas e físicas do solo e na matéria orgânica em agroecossistemas da Amazônia Ocidental (Amazônia). CENA-USP. Piracicaba. 79p.
- Moreira A. & Malavolta E. 2004. Dinâmica da matéria orgânica e da biomassa microbiana em solo submetido a diferentes sistemas de manejo na Amazônia Ocidental. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **39** (11): 1103-1110.
- Moreira F. M. S. & Siqueira J. O. (Eds) 2002. *Microbiologia e bioquímica do solo*. Lavras: UFLA, 626 p.
- Neu V. 2009. O ciclo do carbono na bacia do Alto Xingu: interações entre ambientes terrestre, aquático e atmosférico. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo-USP, 114p.
- Nishida P. 2007. A coisa ficou preta: estudo do processo de formação da terra preta do sítio arqueológico Jabuticabeira II. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo-USP, 116 p.
- Novotny E. H., Azevedo E. R., Bonagamba T. J., Cunha T. J. F., Madari B. E., Benites V. M., Michael H. B. 2007. Studies of the compositions of humic acids from Amazonian Dark Earth soils. *Environmental Science and Technology*, **41** (2): 400-405.
- Oliveira F. de A., Medeiros J. F., Duarte S. N., Silva Júnior M. J., Campelo C. M. 2011. Calibração de extratores providos de cápsula porosa para monitoramento da salinidade e da concentração de íons. *Engenharia Agrícola*, **31**, p.: 520-528.
- Oliveira Jr C. D., Correa J. R. V., Rodrigues T. E. 2002. Caracterização dos solos da folha Itapacurá-Mirim, município de Trairão, Estado do Pará. Embrapa Amazônia Oriental, 16 p.

- O'Neill B., Grossman J., Tsai S. M., Gomes J. E., Garcia C. E., Solomon D., Liang B., Lehmann J., Thies J. 2006. Isolating unique bacteria from terra preta systems: using culturing and molecular tools for characterizing microbial life in terra preta. *In* Word congresses of soil science in Philadelphia. Word Union of Soli Science, p.: 105.
- Pabst E. 1991. Critérios de distinção entre terra preta e Latossolo na região de Belterra e os seus significados para a discussão pedogenética. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, **7(1)**: 5-19.
- PARÁ 2013 a. Secretaria de Estado de Planejamento, Orçamento e Finanças - SEPOF. Estatística Municipal de Bragança, <http://www.idesp.pa.gov.br/pdf/estatisticaMunicipal/pdf/Bragança.pdf>, acessado em dezembro.
- PARÁ 2013 b. Secretaria de Estado de Planejamento, Orçamento e Finanças - SEPOF. Estatística Municipal de Barcarena, <http://www.idesp.pa.gov.br/pdf/estatisticaMunicipal/pdf/Barcarena.pdf>, acessado em dezembro.
- Perez K. S. S., Ramos M. L. G., McManus C. 2004. Carbono da biomassa microbiana em solo cultivado com soja sob diferentes sistemas de manejo nos Cerrados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. **39(6)**: 567-573.
- Pett-Ridge J. & Firestone M.K. 2005. Redox fluctuation structures microbial communities in a wet tropical soil. *Applied and Environmental Microbiology*, **71(11)**: 6998-7007.
- Piccolo A. 2000. Differences in high performance size exclusion chromatography between humic substances and macromolecular polymers. *In*: Ghabbour E. A., Daves G. (eds) *Humic substances versatile components of plants, soil and water*. Cornwall: Royal society of chemistry, p. 111-124.
- Piccolo A. 2002. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy*, **75**: 57-134.
- Piccinin J. L. 2009. Análise estrutural da cobertura pedológica Terra Preta Arqueológica (TPA). Sítio Jabuti – Bragança – PA. Relatório de pesquisa. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, 11 p.
- Pinheiro, G. L. 2012. Ácidos orgânicos e carbono solúvel em solos e resíduos. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Lavras, 100p.
- Ponnamperuma F. N. 1972. The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, **24**: 29-96.
- Pulleman M. & Tietema A. 1999. Microbial C and N transformations during drying and rewetting of coniferous forest floor material. *Soil Biology and Biochemistry*, **31 (2)**: 275-285.

- Rasmussen C., Southard R. J., Horwath W. R. 2006. Mineral control of organic carbon mineralization in a range of temperate conifer forests. *Global change Biology*, **12** (5), p. 834-847.
- Reddy, K.R.; Patrick Jr., W.H. 1975. Effect of alternate aerobic and anaerobic conditions on redox potential, organic matter decomposition and nitrogen loss in a flooded soil. *Soil Biology Biochemistry*, **7**: 87-94.
- Reis Jr F. B. & Mendes I. C. 2007. Biomassa microbiana do solo. Embrapa Cerrados-Planaltina DF, 38p.
- Regazzi A. J. 2001. Análise multivariada. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Departamento de Informática, 166p.
- Rezanezhad F., Couture R.-M., Kovac R., O'Connell D., Van Cappellen P. 2014. Water table fluctuations and soil biogeochemistry: an experimental approach using an automated soil column system. *Journal of Hydrology*, **509**: 245-256.
- Rocha J. C. & Rosa A. H.(Eds) 2003. Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas. São Paulo. Ed. UNESP, 120p.
- Rodrigues S. E. G., Vieira L.S., Queiroz W.T. 1991. Formas de fósforo em Latossolos de Estado do Amapá. *Boletim da FCAP*, **20**, p.:15-25.
- Rodrigues S. F. S. 2014. Os fragmentos de cerâmica arqueológica como fonte potencial de fertilidade dos solos TPA. Tese de doutorado. Universidade Federal do Pará.
- Roosevelt A. C. 1995. Early pottery in the Amazon. Twenty years of scholarly obscurity. In: Barnett W.K. & Hoopes J.W.(eds.) *The emergence of pottery*. Smithsonian Institution Press, Washington & London, p.: 115-131.
- Rossetti D. F., Truckenbrodt W., Goés A. M. 1989. Estudo paleoambiental e estratigráfico dos sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na região Bragantina, Nordeste do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, **1**: 25-74.
- Roscoe R., Boddey R. M., Salton J. C. 2006. Sistemas de manejo e material orgânica do solo. In Roscoe R., Mercante F. B., Salton J. C. (eds) *Dinâmica da matéria orgânica do solo em sistemas conservacionista: modelagem matemática e métodos auxiliares*. Embrapa Agropecuária Oeste, Dourados, p.: 17-42.
- Ruivo M. L. P., Silva S. P., Silva D. A. S., Silva R. L., Viégas I. J. M. 2013. Diversidade da população microbiana em solos terra preta arqueológica e resíduos terra preta nova, na Amazônia paraense. In: Rubin J. C. R. & Silva R. T. (Eds.). *Geoarqueologia*. Ed PUC Goiás. P: 25-43.
- Ruivo M. L. P., Amarante C. B., Oliveira M. L. S., Kern D. C. 2009. População e diversidade microbiana em solos do sítio arqueológico Ilha de Terra, Caxiuanã. In: Lisboa P. L. B (Eds.). *Caxiuanã: Desafios para a conservação de uma Floresta Nacional na Amazônia*. Museu Paraense Emílio Goeldi. p.: 153-161.

- Scaglia B. & Adani F. 2009. Biodegradability of soil water soluble organic carbon extracted from seven different soils. *Journal of Environmental Sciences*, **21**: 641-646.
- Schaefer C. E. G. R., Lima H. N., Vale Jr J. F., Melo J. W. V. 2004. Micromorphology and electron microprobe analysis of phosphorus and potassium forms of an Indian Black Earth (IBE) Anthrosol from Western Amazonia. *Australian Journal of Soil Research*, **42**, p.:401-409.
- Scheel-Ybert R., Eggers S., Wesolowski V., Petronilho C.C., Boyadjian C.H., P. D. DeBlasis, Barbosa-Guimarães M., Gaspar M.D. 2003. Novas perspectivas na reconstituição do modo de vida dos sambaquieiros: uma abordagem multidisciplinar. *Revista Arqueologia*, **16**: 109-137.
- Scheel-Ybert R., Klökler D., Gaspar M.D., Figuti L. 2006. Proposta de amostragem padronizada para macro-vestígios bioarqueológicos: antracologia, arqueobotânica, zooarqueologia. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, **15-16**: 139-163.
- Schmidt E. M., Skjemstad J. O., Glaser B., Knicker H., Kögel-Knabner I. 2002. Detection of charred organic matter in soils from a Neolithic settlement in Southern Bavaria, Germany. *Geoderma*, **107**: 71-91.
- Schnitzer M. & Khan S.U. 1978. Developments in soil science. *Soil Organic Matter*, **8**. Elsevier Amsterdam p.: 7.
- Silva Filho A. V. & Siva M. I. V. 2002. Importância das substâncias húmicas para a agricultura. Disponível em:
http://www.calderonconsulting.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=53:artigos&catid=31:general
- Silva Júnior M. J., Duarte S. N., Oliveira F. A., Medeiros J. F., Dutra I. 2010. Resposta do meloeiro à fertigação controlada através de íons da solução do solo: desenvolvimento vegetativo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **14**: 715-722.
- Silveira M. I. & Marques F. L. T. 2004. Relatório final do projeto levantamento de potencialidades arqueológicas e históricas na área dos municípios de Barcarena e Abaetetuba, Museu Paraense Emílio Goeldi. Área de Arqueologia, 98p.
- Silveira M. I., Oliveira E. R., Kern D. C., Costa M. L., Rodrigues S. F. S. 2011. O sítio Jabuti, em Bragança, Pará, no cenário arqueológico do litoral amazônico, *Boletim Museu Paraense Emílio Goeldi*, **6 (2)**, p.: 335-345.
- Silveira M. I. & Schaan D. P. 2005. Onde a Amazônia encontra o mar: estudando os sambaquis do Pará. *Revista de Arqueologia*, **18**: 67-79.
- Silverstein R. M., Basser G. C., Morrill T. C. 2007. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 7ª Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan.
- Simard R.R., Evans L.J., Bates T.E. 1988. The effects of additions of CaCO₃ and P on the soil solution chemistry of a podzolic soil. *Can. Journal Soil Science*, **68**:41-52.

- Singh J. S., Raghubanshi A. S., Singh, R. S., Srivastava. S. C. 1989. Microbial biomass act as source of plants nutrients in dry tropical forest and savanna. *Nature*, **338**, p.: 499-500.
- Smith N. J. H. 1980. Anthrosols and human carrying capacity in Amazonia. *Annals of the association of America geographies*, **70**: 553-566.
- Smith J. L. & Paul E. A. 1990. The significance of soil microbial biomass estimations. In Bollag J., Stotzky D. G. (eds) *Soil Biochemistry*, New York, **6**: 357-396.
- Sollins P., Homann P., Caldwell B. A. 1996. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, **74**, p: 65–105.
- Sombroek W., Ruivo M.L., Fearnside P.M., Glaser B., Lehmann. J. 2003. Amazonian Dark Earths as carbon stores and sinks. In: Lehmann J. (Eds). *Amazonian Dark Earths: Origin, properties and management*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, p.: 125-139.
- Souza E. R., Freire M. B. G. S., Cunha K. P. V., Nascimento C. W. A., Ruiz H. A., Lins C. T. 2012. Biomass, anatomical changes and osmotic potential in *Atriplex nummularia* Lindl. cultivated in sodic saline soil under water stress. *Environmental and Experimental Botany*, **82**, p.: 20-27.
- Souza D. M. G., Miranda L. N., Oliveira S.A. 2007. Acidez do solo e sua correção. In: Novais, R.F.; Alvarez, V.H.; Fontes, R.L.F.; Cantarutti, R.B.; Neves, J.C.L. (eds). *Fertilidade do Solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.: 206-274.
- Souza K. W., Lima H. N., Schaefer C. E. R., Teixeira W. G., Pulrolnik K., Corrêa G. R. 2009. Phosphorous forms in cultivated indian black earth (anthrosols) of varying texture in the brazilian amazon. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **33**, p.:1347-1355.
- Souza L. F., Madari B. E., Benite V. M., Cunha T. J., Neves E. G. 2003. Relação entre a fertilidade e as substâncias húmicas numa terra preta da Amazônia. In: Congresso brasileiro de ciência do solo, 39, Ribeirão Preto, SP. Anais. Ribeirão preto, SP: SBCS.
- Sparling G. P. 1992. Ratio of microbial biomass carbon to soil organic carbon as a sensitive indicator of changes in soil organic matter. *Australian Journal of Soil Research*, **30**: 195-207.
- Sposito G. (Eds) 1984. The surface chemistry of soils. New York. Oxford Univ. Press, 234 p.
- Sposito G., Skipper N.T., Sutton R., Park S.-H., Soper A.K., Greathouse J.A., 1999. Surface geochemistry of the clay mienrals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **96**: 3358–3364.
- Tan K. H. 1994. Organic constituents. In: *Environmental Soil Science*. New York.
- Tedesco M. J., Gianello C., Bissani C. A., Bohnen H., Volkweiss S. J. 1995. Análise de solo, plantas e outros materiais. Departamento de solos, UFRGS, 174p.

- Teixeira W. G. & Martins G. C. 2003. Soil physical characterization. In: Lehmann J *et al* (eds) Amazonian Dark Earth – Origin, properties management. Dordrecht: Kluwer academic publisher. Cap 286, p. 271.
- Tipping E. 1981. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**: 191-199.
- Torn M. S., Trumbore S. E., Chadwick O. A., Vitousek P. M., Hendricks D. M. 1997. Mineral control of soils organic carbon storage and turnover. *Nature*, **389**: 170-173.
- Tótolá M. S. & Chaer G. M. 2002. Microrganismos e processos microbiológicos como indicadores da qualidade dos solos. In Alvarez V. H., Schaefer C. E. G. R., Barros N. F., Melo J. W. V., Costa L. M. (eds). Tópicos em ciência do solo, Viçosa, Sociedade Brasileira de ciência do solo, **2**, p.: 195-276.
- Trolard F., Bourrie G., Abdelmoula M., Refait P., Fede, F., Fougerite, 2007. A new mineral of the pyroaurite – iowaite group: description and crystal structure. *Clays Clay Minerals* **55(3)**:323-334.
- Tsai S. M., Cannavan F. S., Silva Júnior J. P., Chaves M. G., Passianoto C. C., Borges C. P. 2003. Diversidade bacteriana em terra preta de índio baseada em sequenciamento do gene 16S rRNA. In Congresso brasileiro de ciência do solo, 29, Ribeirão Preto.
- Vance G. F., David, M. B. 1991. Chemical characteristics and acidity of soluble organic substances from a northern hardwood forest floor, central Maine, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, p. 3611-3625.
- Varadachari C., Mondal A. H., Nayak D. C., Ghosh K. 1994. Clay-humus complexation: Effect of pH and the nature of bonding. *Soil Biology & Biochemistry*, **26**: 1145-1149.
- Vieira S. L. 1983. (Eds) Manual de morfologia e classificação de solos. São Paulo. Agronômica Ceres, 319p.
- Vorenhout M., Van der Geest H. G., Van Marum D., Wattel K., Eijsackers H. J. P. 2004. Automated and continuous redox potential measurements in soil. *Journal Environmental Quality*, **33**: 1562-1567.
- Wardle D.A. 1994. Metodologia para quantificação da biomassa microbiana do solo. In: Hungria M., Araújo R.S. (Ed.). Manual de métodos empregados em estudos de microbiologia agrícola. Brasília: Embrapa. 436 p.
- Weber F.-A., Voegelin A., Kaegi R., Kretzschmar R. 2009 Contaminant mobilization by metallic copper and metal sulphide colloids in flooded soil. *Nature Geoscience*, **2(4)**: 267-271.
- Wheeler, A.P. 1992. Phosphoproteins of oyster (*Crassostrea virginica*) shell organic matrix. In: S. Suga and N. Watabe, (Eds.) *Hard tissue mineralization and demineralization*. Springer-Verlag, Tokyo, 187p.

- Woods W. 2009. Os solos e as ciências humanas: interpretação do passado. In: Teixeira W. G., Kern D. C., Madari B. E., Lima H. N., Woods W. (eds) *As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas*. Manaus-AM EMBRAPA Amazônia Ocidental. p.: 62 - 71.
- Woods W. I. & Denevan W. 2008. Discovery, study, and bibliography of Amazonian Dark Earths 1870s-1970s. In Herlihi P. H., Revels C. S. (eds). *Ethno and historical geographic studies in Latin American: essays honoring Willian V. Davidson*, Geoscience publications, p.: 283.
- Woods W.I. & McCann J.M. 1999. Anthropogenic origin and persistence of Amazonian Dark Earths. Yearbook, Conference of Latin Americanist Geographers, 25.
- Xavier F. A. S., Maia S. M. F., Oliveira T. S., Mendonça E. S. 2006. Biomassa microbiana e matéria orgânica leve em solos sob sistemas agrícolas orgânico e convencional na Chapada da Ibiapaba. *Revista Brasileira de Ciência de Solos*, **30**: 247-258.
- Zech W., Haumeier L., Hempfling R. 1990. Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use. In Humic Substances in Soil and Crop Science: Selected Readings (eds). *American Society of Agronomy and Soil Sciences*, p.: 187–202.
- Zimmermann J. 1958. Studien zur Anthropogeographie Amazoniens. In Bonner Geographische Abhandlungen, **21**.
- Zinn Y., Lal L., Bigham R. J. M., Resck D. V. S. 2007. Edaphic controls on soil organic carbon retention in the Brazilian Cerrado: texture and mineralogy. *Soil Science of America Journal*, **71**: 1204-1214.
- Zohar I., Dayan T., Galili E., Spanier E. 2001. Fish Processing During the Early Holocene: A Taphonomic Case Study from Coastal Israel. *Journal of Archaeological Science*, **28**: 1041-1053.
- Zsolnay A. 2003. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma*, **113**: 187-209.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de **LUCIANA FREITAS DE SENA**

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **LUCIANA FREITAS DE SENA**, orientanda da Prof.^a Dr.^a Vanda Porpino Lemos (UFPA) composta pelos professores doutores Marcondes Lima da Costa (UFPA), Marta Helena Tavares Pinheiro (UFPA), Maria de Lourdes Pinheiro Ruivo (MPEG) e José Roberto Zamian (UFPA), após apresentação da tese intitulada “**INDICADORES DE ESTABILIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA EM TERRAS PRETAS NOS SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS JABUTI E JACAREQUARA (PARÁ)**” emite o seguinte parecer:

A candidata realizou sua apresentação de forma organizada e no tempo hábil de 50 minutos. Na arguição respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma convencional.

Dessa forma, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

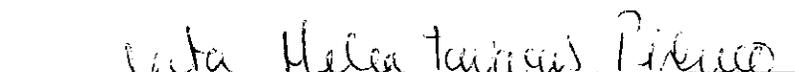
Belém, 2 de setembro 2015.



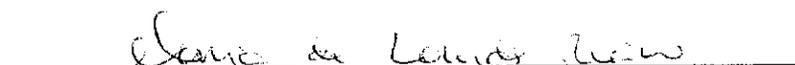
Prof.ª Dr.ª Vanda Porpino Lemos (Orientadora - UFPA)



Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa (UFPA)



Prof.ª Dr.ª Marta Helena Tavares Pinheiro (UFPA)



Prof.ª Dr.ª Maria de Lourdes Pinheiro Ruivo (MPEG)



Prof. Dr. José Roberto Zamian (UFPA)